Der Elektrotransport von Antimon in Kupfer-Nickel-Legierungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Klaus Remke
aus Osnabrück

Göttingen 1976

Der Elektrotransport von Antimon in Kupfer-Nickel-Legierungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Klaus Remke
aus Osnabrück

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. Th. Hehenkamp
Korreferent: Prof. Dr. P. Haasen
Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 1976

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelle Methode	4
3. Probenherstellung	10
4. Diffusionsversuch	13
5. Elektrotransport	15
6. Widerstandsmessung	18
7. Mikrosondenmessung	20
8. Rechenprogramm	22
9. Die effektive Ladung	24
10. Elektronische Struktur der Cu- Ni- Legierungen	29
11. Auswertung und Diskussion	32
a) Widerstandsmessungen	32
b) Diffusion	33
c) Elektrotransport	34
12. Zusammenfassung	39
13. Literaturverzeichnis	41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534923_0014

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Elektrotransport von Antimon in Kupfer-Nickel-Legierungen. Der Begriff Elektrotransport bezeichnet die Wanderung eines Atoms in einer metallisch leitenden Phase unter dem Einfluß einer elektrischen Feldstärke E. Die aus Transportversuchen zu ermittelnde Wanderungsgeschwindigkeit des Atoms ergibt sich als Produkt der Beweglichkeit B und der durch die Feldstärke bedingten Kraft K.

$$v = B \cdot K$$

Formal läßt sich diese Kraft beschreiben durch

$$K = z_{eff} \cdot e \cdot E$$

wobei $z_{eff} \cdot e$ die sogenannte effektive Ladung des wandernden Atoms ist. Die Deutung der effektiven Ladung geht davon aus, daß möglicherweise zwei Kräfte auf das sich bewegende Atom wirken (1-11):

a) eine Feldkraft von der Größe $z_a \cdot e \cdot E$, die das zu betrachtende Atom in Richtung Kathode treibt. Die Größe von z_a ist umstritten. Einige Autoren setzen z_a gleich der Valenz des wandernden Atoms, andere nehmen für z_a den Wert Null an.
b) eine Kraft, die aus der Impulsübertragung von Elektronen auf das Atom herrührt.

Untersucht sind diese Zusammenhänge bisher vorwiegend an Metallen mit Einbandstruktur. In diesen Metallen ist der Transport zur Anode gerichtet. Es zeigt sich also ein Überwiegen des Impulsanteiles, der sich umgekehrt proportional wie der elektrische Widerstand verhält. Da bei diesen Experimenten der angenommene Anteil einer reinen Feldkraft nur durch eine unsichere Extrapolation

von z_{eff} mit Widerstand 9 gegen unendlich ermittelt werden kann, läßt sich in derartigen Untersuchungen die Mitwirkung einer Feldkraft nicht mit Bestimmtheit nachweisen.

Kaum gemessen ist bisher das Transportverhalten von Zweiband-Metallen, als deren Vertreter die lückenlose Mischkristallreihe Kupfer-Nickel in dieser Arbeit untersucht wird. Dieses System bietet sich aus folgenden Gründen an:

a) Bei diesen Legierungen liegt ein stetiger Übergang vom Einbandmetall Kupfer zum Zweibandmetall Nickel vor.

b) Die elektronische Struktur der Kupfer-Nickel-Reihe ist durch einige experimentelle und theoretische Arbeiten intensiv untersucht worden.

Bei den Transportversuchen mit Antimon in Kupfer-Nickel-Legierungen zeigt es sich, daß durch das Zulegieren von Nickel zu Kupfer über eine bestimmte Konzentration hinaus die Transportrichtung des Antimons umgekehrt wird. Der in den kupferreichen Proben zur Anode gerichtete Transport geht bei nickelreichen in einen zur Kathode gerichteten über. Der Wert von 5,8 für z_{eff} bei reinem Nickel liegt dabei in der Nähe der Valenz des Antimons. Positive z_{eff}-Werte werden auch von anderen Autoren (11-16) bei reinem Nickel für die verschiedensten Zusatzelemente angegeben. Für Antimon wird ein Wert von 4 gefunden (11).

Die Frage, inwieweit dieser Richtungswechsel und die Größe von z_{eff} durch einen Einfluß des d-Bandes oder das alleinige Wirken der Feldkraft zu deuten ist, wird mit Hilfe einer von Fiks stammenden Beschreibung des Impulsübertrags der Elektronen und Löcher diskutiert.

Die aus dem Impulsübertrag sich ergebende Kraft ist danach durch einen von den Elektronen herrührenden und zur Anode gerichteten Beitrag sowie durch einen zur Kathode gerichteten und von den Löchern stammenden Anteil gegeben.

$$K_{ei} = (n_s \frac{t_s}{t_{si}} - n_d \frac{t_d}{t_{di}}) \cdot e \cdot E$$

In dieser Gleichung sind n_s und n_d die Elektronendichte des s-Bandes bzw. die Löcherdichte des d-Bandes. Die Stoßzeiten t_{is} und t_{id} erfassen die Wechselwirkung der Elektronen und Löcher mit dem wandernden Fremdatom, während t_s und t_d die Streuung in der Matrix beschreiben. Die zur Diskussion notwendigen Informationen über diese Stoßzeiten können aus der Messung des Zusatzwiderstandes von Antimon in den Kupfer-Nickel-Legierungen und des Gesamtwiderstandes des ternären Systemes gewonnen werden.
Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, daß zur Klärung des Elektrotransports von Antimon in Kupfer- Nickel folgendes Meßprogramm durchgeführt werden muß:

a) Transportmessungen zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit $v = B \cdot K$,
b) Diffusionsmessungen zur Ermittlung der Beweglichkeit B, die bekanntlich mit dem Diffusionskoeffizienten über die Einsteinsche Beziehung verknüpft ist, und
c) Messungen des Zusatz- und Gesamtwiderstandes, um Aussagen über das Streuverhalten der Ladungsträger zu erhalten.

2. Experimentelle Methode

Wie man aus der Einleitung entnehmen kann, handelt es sich beim Problem des Elektrotransportes um eine Diffusion mit einer überlagerten elektrischen Feldkraft. Ein solches Problem läßt sich durch die folgende Differentialgleichung beschreiben.

$$\frac{\partial}{\partial t}c = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial}{\partial x} c + \frac{\partial}{\partial x} v \cdot c \qquad 1$$

Unter der Voraussetzung, daß sowohl D als auch v konzentrationsunabhängig sind, läßt sich die Gleichung 1 durch die Substitution (17,35)

$$c = c' \cdot \exp\pm\left(\frac{v \cdot x}{2D} \mp \frac{v^2 t}{4D}\right) \qquad 1a$$

in die folgende Differentialgleichung für c' umwandeln.

$$\frac{\partial}{\partial t} c' = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c' \qquad 1b$$

Die Annahme eines konstanten D und v ist bei den vorliegenden Untersuchungen gerechtfertigt, da das Antimon nur in nahezu unendlicher Verdünnung eingesetzt wird.

Die Differentialgleichung 1b ist unter den von den Versuchsbedingungen vorgegebenen Randbedingungen zu lösen. Im wesentlichen sind hierbei zwei Fälle zu unterscheiden.

a) Der Fall des zweifach unendlichen Halbraumes (Abb. 1a). Hierbei ist eine Hälfte der Probe mit einer Konzentration c_o des zu transportierenden Elementes mit der anderen Hälfte verschweißt, die eine Konzentration kleiner c_o aufweist.

b) Der Fall der unendlich dünnen Schicht. (Abb 1b)
bei dieser Art der Versuchsführung ist das Material, dessen Transportverhalten bestimmt werden soll, in Form einer dünnen Schicht in die Probe eingefügt.

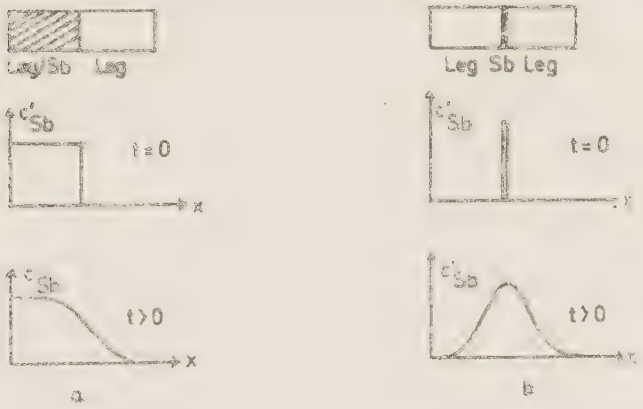


Abb. 1

Alle in dieser Arbeit angegebenen Transportmessungen sind nach der Methode der unendlich dünnen Schicht durchgeführt. Der wesentliche Grund hierfür ist die einfachere Beschaffung von Probenmaterial.
Bei der Methode des zweifach unendlichen Halbraumes werden je Probe zwei aufeinander abgestimmte Legierungen benötigt, eine ternäre Cu-Ni-Sb Legierung und eine binäre Cu -Ni Legierung. Das zu verwirklichen, wirft wegen der unterschiedlichen Schmelzpunkte der drei Komponenten erhebliche experimentelle Schwierigkeiten auf. Demgegenüber wird bei der Versuchsführung mit unendlich dünner Schicht pro Probe lediglich eine binäre Legierung benötigt, in die man die niedrig

schmelzende Komponente Antimon durch Aufdampfen einbringt.
Die Randbedingung im Versuch mit der unendlich dünnen Schicht lautet

$$c'(t,x) = \partial(x=0) \qquad \text{für} \quad t=0$$

$$c'(t,t\infty) = 0 \qquad \text{für alle} \quad t>0$$

Die Lösung der Differentialgleichung 1b ergibt sich unter diesen Bedingungen zu

$$c'(t,x) = \frac{a}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

Benutzt man die Substitution 1a so, erhält man als endgültige Lösung

$$c(t,x) = \frac{a}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{(x \pm v\cdot t)^2}{4Dt}\right) \qquad 2$$

der der Kurvenverlauf der Abb 2 entspricht.

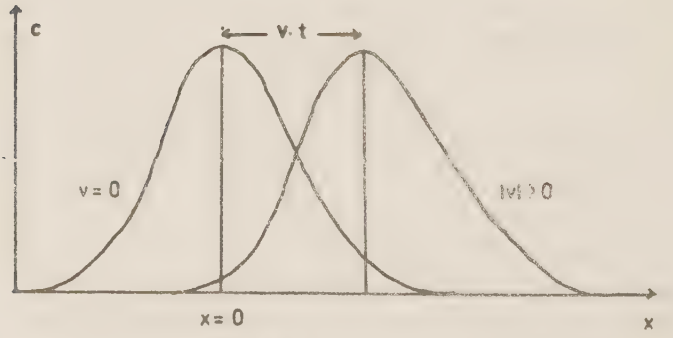


Abb 2

Wie aus Abbildung 2 zu ersehen ist, wird durch die überlagerte Triebkraft die Form des Konzentrationsprofils unter den oben genannten Bedingungen nicht gestört; diese bedingt lediglich eine Verschiebung des Profiles um den Betrag v·t.
Damit ist die Möglichkeit gegeben, aus der Verschiebung des Konzentrationsprofils über die Gleichung

$$v = B z_{eff} \cdot e \cdot E$$

die effektive Ladung zu ermitteln. Der Bestimmung der dazu benötigten Beweglichkeit B dient die folgende Betrachtung des Elektrotransports aus der Sicht der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. (18,25)
Danach wird der Fluß der Antimonatome in der Cu-Ni-Matrix bei Annahme eines Leerstellenmechanismus beschrieben durch

$$j_{sb} = \sum_i \frac{L_{sb,i}}{T} \nabla \bar{\mu}_i$$

mit den Koeffizienten $L_{sb,i}$ (i=Cu,Ni,Leerstelle L, Elektronen e) und den Gradienten der thermodynamischen Potentiale

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i \cdot e \cdot E$$

In der Gleichung ist E die elektrische Feldstärke, μ_i das chemische Potential und Z_i die Ladung der Komponente i. Betrachtet man die Leerstellen als ungeladen (Z_L=0) und nimmt weiterhin an, daß die Leerstellen sich im thermischen Gleichgewicht befinden - mit der Folge $\nabla \mu_L = 0$ - so verschwindet der Ausdruck $\nabla \bar{\mu}_L$.

Bei den kleinen beim Elektrotransport wirksamen Feldstärken gilt $\mu_e = E_{Fermi}$. Damit ergibt sich $\nabla\bar{\mu}_e$ zu $\nabla\bar{\mu}_e = -eE$. Die noch verbleibenden Gradienten lassen sich mit Einführung des thermodynamischen Faktors als Ableitung der Aktivitäten a_i

$$\phi_i = \frac{d \ln a_i}{d \ln n_i}$$

in der Form

$$\nabla\bar{\mu}_i = k n_i^{-1} \phi_i \nabla n_i + Z_i e E$$

schreiben, wobei n_i die Anzahl Atome der Komponente i pro cm^3 ist. Bei Berücksichtigung der unendlichen Verdünnung des Antimons ($n_{Cu}, n_{Ni} \gg n_{Sb}$) vereinfacht sich j_{Sb} zu

$$j_{Sb} = k n_{Sb}^{-1} \phi_{Sb} L_{SbSb} \nabla n_{Sb} + \frac{1}{T} \sum_i L_{Sbi} e E Z_i$$

Die feldabhängigen Teile dieser Gleichung lassen sich mit Hilfe der effektiven Ladungen z_i^* der einzelnen Komponenten auch wie folgt formulieren. (11,19)

$$\frac{1}{T} \sum_i L_{Sbi} Z_i e E = \frac{1}{T} \sum_j L_{Sbj} z_j^* e E \qquad (j = Sb, Cu, Ni)$$

Setzt man von der für die verdünnte Komponente Antimon gültigen Beziehung zwischen dem Selbstkoeffizienten D_{Sb}^+ und dem Koeffizienten $L_{Sb,Sb}$ aus,

$$D_{Sb}^+ = k n_{Sb}^{-1} L_{SbSb}$$

so nimmt j_{Sb} die endgültige Form

an. Der feldabhängige Ausdruck entspricht dem Transportterm v·c der Gleichung 1. Ein Vergleich mit diesem Term liefert für die Beweglichkeit [illegible] Korrekturfaktor r modifizierte Einstein

$$B = (kT)^{-1} D^{*}_{Sb'} \qquad r = 1 \; \frac{\text{[illegible]}}{\text{[illegible]}}$$

Der Faktor r ist für die binären Randsysteme Cu-Sb und Ni-Sb aus einem Legierungsmodell mit statistischer Komverteilung zu berechnen. (20-23) Demnach ist für Antimon in unendlicher Verdünnung(24)

$$r = 1 + 0{,}28\, z_i^{*}/z_{Sb}^{*} \qquad (i = Cu, Ni)$$

Mit z^{*}_{Sb} gleich 56 für Kupfer (11) und z^{*}_{Cu} gleich 8 (25) hat r den Wert 1,04. Die entsprechenden Größen auf der Nickelseite - z^{*}_{Ni} = 15 (27) und z^{*}_{Sb} = 57,2 - ergeben r = 0,93. Eine Maximalabschätzung des Korrekturfaktors r für den ternären Legierungsbereich ist durch die Quotienten der effektiven Ladungen in Gleichung 1 möglich. Die L-Quotienten dieser Gleichung sind bei dem gezeigten Diffusionsverhalten des Antimons kleiner als z^{*}_{i} in guter Näherung proportional $\Delta\varrho_i/\varrho$ gesetzt werden kann, wobei $\Delta\varrho_i$ der Zusatzwiderstand der Komponente i und ϱ der [illegible] folgt die Proportionalität der Quotienten $\Delta\varrho_i/\Delta\varrho_{Sb}$ und z^{*}_{i}/z^{*}_{Sb}. Die größten Werte der Zusatzwiderstände Cu und Ni sind im Randbereich des ternären Systems der Cu-Ni-Sb Legierungen zu erwarten. Aus Abb. 15 ist zu entnehmen, daß der Widerstand der Legierungen in dem

mittleren Konzentrationsbereich ein Maximum aufweist. Da die Zusatzwiderstände für das Kupfer und Nickel aus der Änderung des Gesamtwiderstandes pro zugegebenem Kupfer- bzw. Nickelatom zu ermitteln sind, ergibt sich das Ansteigen von $\Delta\varrho$ bei Annäherung an die binären Randsysteme. Für $\Delta\varrho_{Sb}$ zeigt Abb. 6 die Abhängigkeit der Werte vom Kupfer zum Nickel. Damit sind $z_{i,Sb}^{*}$ in den binären Randsystemen maximal. Der Betrag, um den r von eins abweicht, ist somit auch für die Cu-Sb und Ni-Sb am größten. Die Werte 0,93 und 1,04 begrenzen folglich den Bereich, in dem r schwankt. Der Fehler, der auftritt, wenn r über den ganzen Konzentrationsbereich als eins angenommen wird, kann daher nur höchstens 7% betragen. Das ist wenig, gemessen an den Fehlern, mit denen das Endergebnis noch behaftet ist, z.B. falsche Bestimmung der Verschiebung des Konzentrationsprofils.

Der in Gleichung 3 auftretende Diffusionskoeffizient D_{Sb}^{+} ist gleich dem in den Transportversuchen ermittelten. Aus ihm kann die im gleichen Ausdruck erscheinende Temperatur sehr genau bestimmt werden. Zur Eichung dieses Verfahrens dienen die separat durchgeführten Diffusionsmessungen. Eine direkte Temperaturbestimmung führt bei den Transportversuchen zu unsicheren Werten.

3. Probenherstellung.

Die Herstellung der Proben geschieht im einzelnen wie folgt.

Legierungen geeigneter Zusammensetzung werden in einem Mittelfrequenzofen aus hochreinem Kupfer und Nickel (99,999 %) erschmolzen und anschließend in Kokillen abgegossen. Das Schmelzen erfolgt in zuvor im Vakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ torr) ausgeglühten Alsint - Tiegeln der Fa. Degussa. Die Kokillen sind dabei mit einer Aufschlämmung von Aluminiumoxid, Silikagel und Wasser ausgestrichen. Nach dem Guss liegt die Legierung in Form handlicher Blöcke mit rauher Oberfläche vor, in der Einschlüsse von Aluminiumoxid zu sehen sind. Nach Abdrehen dieser Oberflächenschicht hat man die Legierung in kompakter Form ohne Einschlüsse, wie man durch Anschleifen der Blöcke und weitere Untersuchung auf Spuren von Aluminium unter der Mikrosonde sicherstellen kann. Da die Legierungen nach dieser Behandlung noch stärkere Inhomogenitäten enthalten, werden die Blöcke wieder zerkleinert und erneut eingeschmolzen. Die dann noch vorhandenen Inhomogenitäten sind von solcher Art, daß sie nach 14-tägigem Tempern bei Temperaturen von etwa 50° C unter dem jeweiligen Schmelzpunkt vollkommen verschwinden. Kontrollmessungen mit der Mikrosonde ergaben, daß bei den in der Arbeit verwendeten Legierungen, bei denen Abweichungen von der mittleren Konzentration vorkamen, diese nur in Form eines schwachen Konzentrations-Gradienten vorlagen, der sich dann über den ganzen Block erstreckte. Die Konzentrations-Differenz zwischen den Blockenden (Blocklänge ca 8 cm) lag in allen Fällen unter einem Prozent der jeweiligen mittleren Konzentration.
Die erschmolzenen Legierungen werden anschließend gewalzt und in einer Hämmermaschine auf einen Durchmesser von 7,5 mm gehämmert. Um sie sicher von allem

Oberflächenschmutz zu befreien, wird der Durchmesser durch Abdrehen der Oberfläche auf 6 mm verkleinert. Aus den so erstellten Stangen werden dann die Proben in Form von 5 mm langen Zylindern gefertigt. Jeweils eine Endseite eines solchen Zylinders wird mit Antimon bedampft. Die Schichtdicke läßt sich beim Aufdampfen durch den Abstand Verdampferquelle - Probe gut regulieren. Versuche, Antimon elektrolytisch abzuscheiden, waren fehlgeschlagen, da die auf diese Weise aufgebrachten Schichten schlecht hafteten und außerdem eine ungleichmäßige Schichtdicke zeigten. In einem weiteren Schritt werden zwei Zylinder, mit ihren bedampften Enden zusammengelegt, in der in Abschnitt 5 beschriebenen Transportapparatur verschweißt. Die so hergestellte Probe wird übergedreht, um Störungen des Diffusionsprozesses durch Oberflächenunebenheiten auszuschalten. Im Falle des Diffusionsversuches erhalten die Proben eine Längsbohrung, um auf ein Thermoelement gesteckt werden zu können, während sie beim Elektrotransportversuch die in Abb. 4 gezeigte Form haben.
Die Einhaltung der für die Versuchsauswertung wesentliche Bedingung, daß die aufgedampften Schichten noch als unendlich dünn anzusprechen sind, kann mit folgender Methode überprüft werden.
Der Elektronenstrahl einer Mikrosonde regt in dem untersuchten Material ein Volumen von ungefähr 1-2 μm^3 zur Röntgenstrahlung an. Die aus der Probe herauskommenden Intensitäten geben dabei die Gewichtsverteilung der im angeregten Volumen befindlichen Elemente wieder. Aus dem Verhältnis der Röntgenintensitäten, gemessen einmal auf reinem Antimonstandard zum anderen auf der bedampften Probe, läßt sich also die Schichtdicke der aufgedampften Schicht grob abschätzen.

e Messung an einigen Proben ergab unter den gewählten
fdampfbedingungen ein Intensitätsverhältnis von 0,5.
ic entspricht einer Schichtdicke von ungefähr 1 µm.
e später noch aus den Diffusionsmessungen zu er-
nen ist, können solche Schichten unter den vorgege-
nen Versuchsbedingungen noch als unendlich dünn be-
chtet werden, wenn auch eine weitere Verringerung
r Schichtdicken wünschenswert erscheint. Da aber bei
iterem Verringern der Schicht die maximale Konzen-
tion an Antimon am Ende der Versuche so stark ab-
nkt, daß die Nachweisgrenze der Mikrosonde erreicht
rd, stellt eine Schichtdicke von 1 µm einen ver-
nftigen Kompromiß dar.

Diffusionsversuch

e Diffusionsversuche wurden in einem Rohrofen der
. Heraeus Rok 5 durchgeführt. Die Regelung dieses
ens erfolgt durch einen elektromechanischen Regler
t induktiver Abtastung. Bei Überschreiten der vor-
gebenen Solltemperatur wird in Serie zum Ofen ein
derstand zugeschaltet, der etwa 10% der insgesamt
rbrauchten Leistung übernimmt. Als Meßfühler für
n Regler dient ein direkt an der Ofenwicklung an-
egendes Pt-PtRh-Thermoelement. Wie Temperaturmes-
ngen an den Proben ergaben, waren die Abweichungen
n der eingestellten Temperatur in dieser Art der
mperaturregelung bei Versuchszeiten bis zu acht
gen kleiner als ± 2 K.
e Probentemperatur wird mit einem Pt-PtRh-Thermo-
ment über einen Thermospannungskompensator und

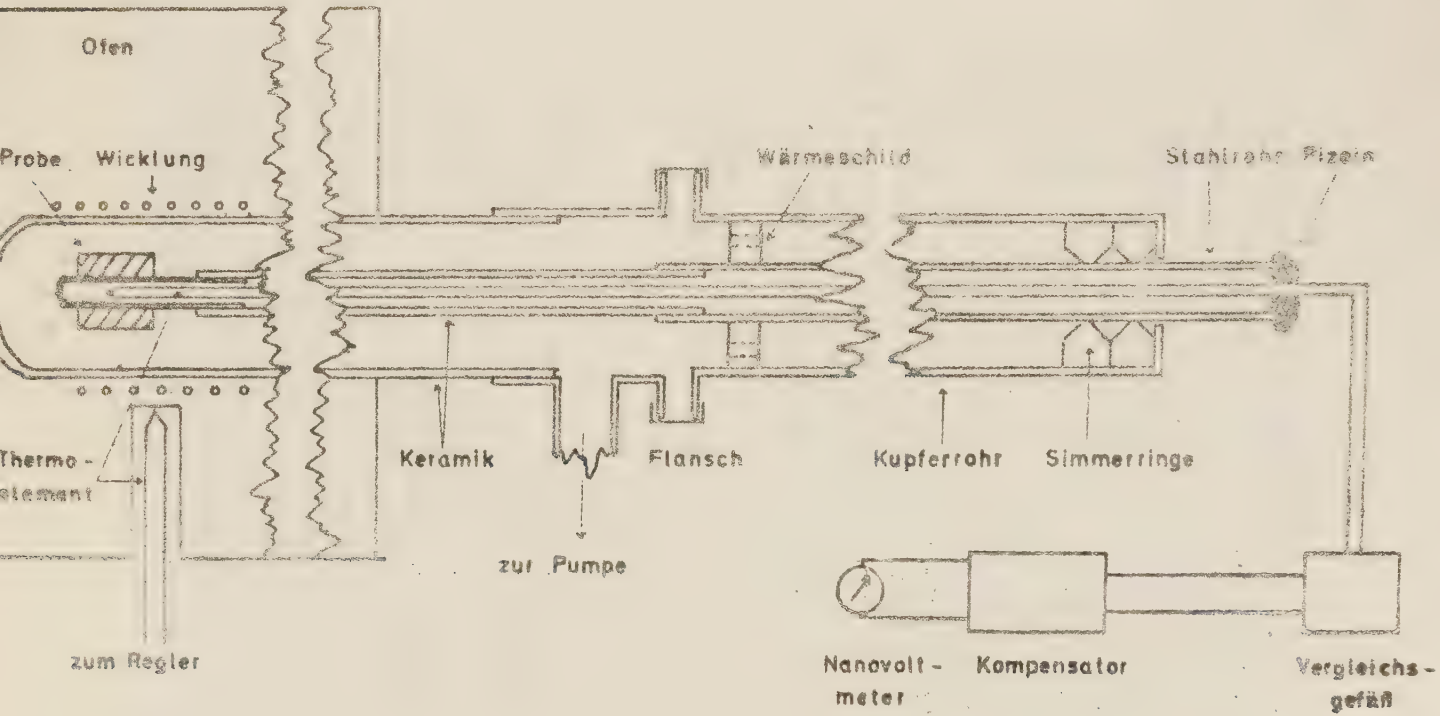


Abb. 3 Diffusionsversuch

einen nachgeschalteten Nullpunktsdetektor [illegible]
Die Vergleichstemperatur liefert ein auf 43° C elektronisch konstant gehaltenes Ölbad.
Die Konstruktion der gesamten Diffusionsapparatur (Abb. 3) ergibt sich aus den folgenden Forderungen:

a) Die Versuche sollen bei Temperaturen bis zu [illegible] C durchgeführt werden können.
b) [illegible] ein Betrieb sowohl unter Vakuum als auch [illegible] Schutzgas möglich sein.
c) [illegible] und Ende der Versuche müssen genau definiert [illegible] sein.

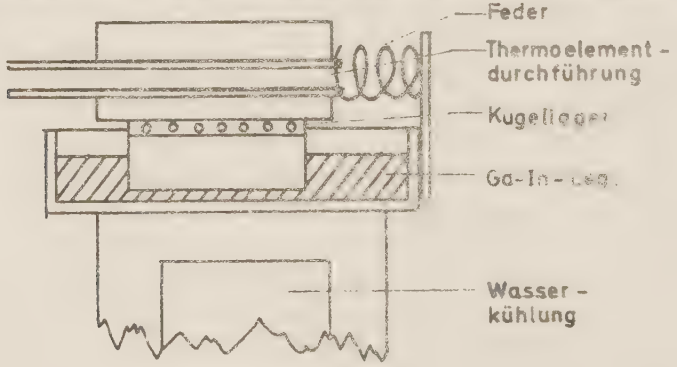
Die Forderungen a und b bedingen, daß das Arbeitsrohr aus Keramik bestehen muß, da Quarz bei hohen Temperaturen und langer Versuchszeit entglast. Da Keramik einem starken Temperaturwechsel nicht standhält, ist [illegible] die Möglichkeit gegeben, durch Hineinschieben [illegible] Herausziehen des Arbeitsrohres den Anfang oder das Ende eines Versuches genau zu definieren. Deshalb ist an das Keramikrohr, wie in Abb. 3 gezeigt, eine aus Kupferrohr bestehende Verlängerung angeflanscht. Die Länge des Kupferrohres ist größer als die halbe Ofenlänge. Das eine Ende kann mittels eines NW [illegible] Flansches an dem Keramikrohr befestigt werden. Das andere Ende enthält eine vakuumdichte Durchführung aus zwei gegeneinandergesetzten Simmerringen. Mit Hilfe der Durchführung und eines Stahlrohres, das auf einer Keramikverlängerung die Diffusionsproben trägt und gleichzeitig als Thermoelementdurchführung dient, ist es möglich, die Proben lediglich aus der Hochtemperaturzone des Ofens zu entfernen bzw. hineinzubringen. Da sich bei diesem Verfahren nur kleine Massen erhitzen oder abkühlen müssen, hat man recht genau definierte

Anfangs- und Endzeiten des Versuches. Eine Korrektur hinsichtlich der Aufheiz- und Abkühlungszeiten erübrigt sich damit.

Um die Proben während des Versuches vor dem im Ofen befindlichen Restsauerstoff zu schützen und um das Verdampfen des Antimons aus den Proben zu verhindern, wurden die Proben mit der schon beschriebenen Aufschlämmung von Aluminiumoxid, Wasser und Silikagel eingehüllt. Diese Mischung backt bei den Versuchstemperaturen zusammen und bildet so einen dichten keramischen Schutzmantel um die Proben.

5. Elektrotransportversuche

Die Versuche zum Elektrotransport wurden in einer Apparatur ausgeführt, deren Prinzip aus Abb 4 zu entnehmen ist. Die Probe wird zwischen zwei Stromzuführungen gehalten. Diese bestehen aus je einer von innen



Stromzuführung

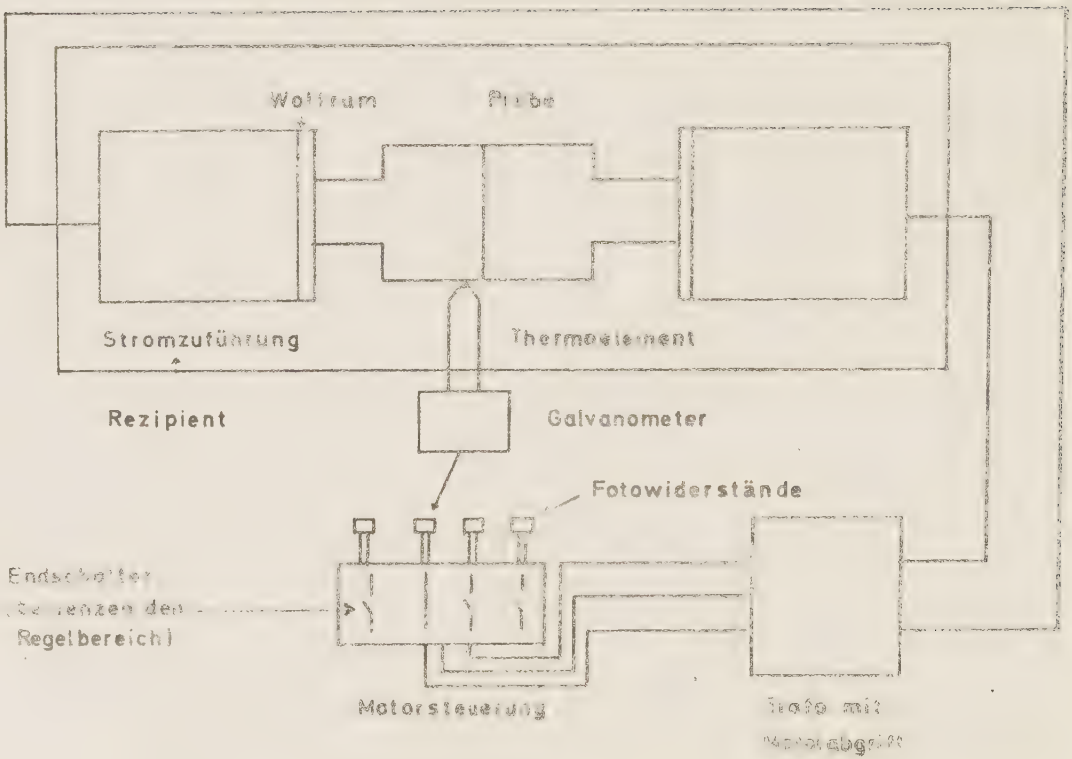
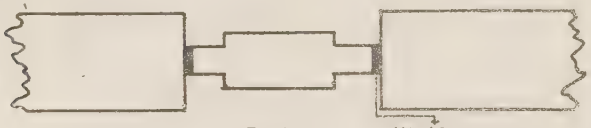


Abb. 4 Elektro[illegible]versuch

gekühlten Säule aus Kupfer mit einer aufgelöteten Kupferwanne, die eine eutektische Gallium - Indium Legierung enthält. Diese bei Raumtemperatur schon flüssige Legierung soll die freie Beweglichkeit des mit Kugeln auf der Wanne laufenden Wagens gewährleisten, der die Elektroden trägt und mit einem Kupferfuß in das Gallium - Indium Bad taucht. Die Konstruktion gleicht die während des Versuches entstehenden thermisch bedingten Längenänderungen der Proben aus. Der Andruck, der zwischen der Probe und den Elektroden herrscht, kann durch Federn reguliert werden. Das System befindet sich in einem Rezipienten, in dem eine Diffusionspumpe ein Vakuum von 10^{-5} Torr erzeugt. Durch ein Sichtfenster aus Quarzglas ist es möglich, den Versuchsablauf zu kontrollieren. Da bei dem Quarzglas optische Qualität verwandt wird, kann bei Bedarf auch der Temperaturverlauf in der Probe optisch vermessen werden.



Die Transportversuche werden an Proben mit der in der obigen Abbildung gezeigten Form ausgeführt. Diese liefert in der Diffusionszone ein homogenes Temperaturfeld, ohne daß man auf eine Zusatzheizung an den Probenenden mittels schlechter Leiter zurückgreifen muß. Auf diese Art und Weise kann die Stromdichte in den Versuchen auf ca. 10^4 Ampere/cm^2 gesteigert werden. Ein Aufschluß über die Temperaturhomogenität ergibt sich aus dem Diffusionsprofil. Bei einer überlagerten

Temperaturgradienten verliert das Profil seine in Abbildung 2 ersichtliche Achsensymmetrie. Zur Sicherheit wurde in einigen Proben der Temperaturverlauf photometrisch ausgemessen. Eine Diffusion zwischen den Probenenden und den Elektroden verhindern zwischengelegte Wolframfolien von 0,02 mm Stärke. Wie im Fall der Diffusion unterbindet eine keramische Schutzschicht das Verdampfen von Antimon. Die Temperaturregelung erfolgt mittels eines Ni-NiCr Elementes, das direkt auf der Probe aufliegt. Sie arbeitet nach dem Prinzip der Abb.1. Ein über einen Shunt gesteuerter Präzisionsmotorzähler [illegible] während des Versuches fließende Strom[illegible] [illegible] bei der [illegible]stimmung der Wanderungsgeschwindig[illegible] [illegible] die ursprüngliche Sch[illegible] [illegible] den zu können, ist es notwendig, diese zu markieren. Dies geschieht durch Bestreichen der zu verschweißenden Flächen mit einer verdünnten Suspension von Aluminiumoxid in Wasser. Die Methode hat sich gut bewährt, da einmal die Oxidteilchen unter dem Mikroskop sehr gut wiederzufinden sind, zum anderen der Abstand zwischen den Teilchen so groß ist, daß die Diffusion noch ungehindert ablaufen kann. Eine gute Kontrolle liefert hierfür das Verhalten des Diffusionsprofiles in der Umgebung des Maximums. Bei Vorliegen einer Hemmung kommt es zu starken Verformungen des Profiles. Proben, die einen solchen Effekt zeigten, wurden bei der Auswertung nicht weiter berücksichtigt.

6. Widerstandsmessung

Die Herstellung der Proben für die Widerstandsmessung beginnt mit dem Auswalzen entsprechender Kupfer-Nickel-Legierungen zu Folien von 0,02 mm Stärke. Aus diesen werden die Proben in Form von 3 mm breiten und 100 mm langen Streifen herausgeschnitten. Während die Länge und Breite direkt unter dem Messmikroskop zu messen ist, erfolgt die Dickenbestimmung indirekt über eine Wägung. Die dazu benötigten spezifischen Gewichte der einzelnen Kupfer-Nickel-Legierungen sind aus denen des reinen Kupfers und Nickels berechnet, unter der Annahme, daß die Änderung der Gitterkonstanten mit der Konzentration dem Vegardschen Gesetz folgt.(25) Die Abweichungen des Gesetzes von der gemessenen Gitterkonstanten-Konzentrations-Abhängigkeit sind so gering gegenüber den Fehlern, die bei der Bestimmung der Probenbreite und des Gewichtsanteiles des Antimons auftreten, daß sich daraus ergebende Ungenauigkeiten in der Probendicke zu vernachlässigen sind. Nach dem Einschmelzen in ein auf ca. 10^{-5} torr evakuiertes Quarzrohr lagern die Proben in einem Ofen bei Temperaturen von etwa 50° C unter der Schmelztemperatur drei Tage lang aus. Die so behandelten Proben liefern die Widerstände der reinen Kupfer-Nickel-Legierungen. Nach dem darauf folgenden Bedampfen derselben Proben und einer anschließenden zehntägigen Glühbehandlung der beschriebenen Art stehen diese für die Messung des Antimon-Zusatzwiderstands bereit. Dies Verfahren liefert Zusatzwiderstände des Antimons, die frei sind von Feh-

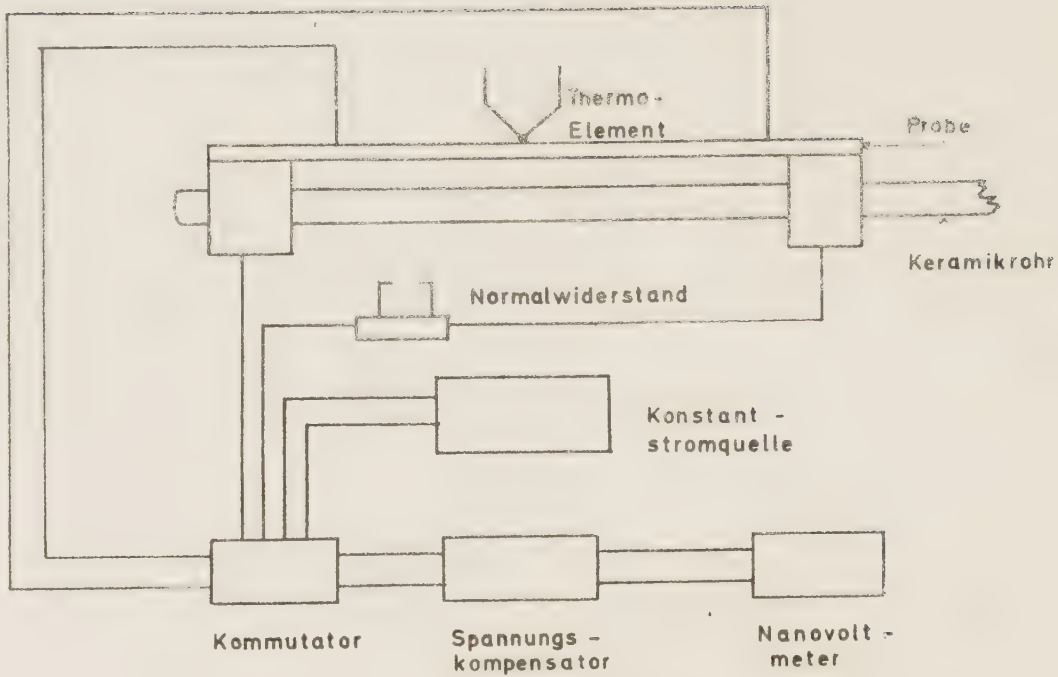


Abb. 5 Widerstandsmessung

lern, die bei der Verwendung von zwei Proben infolge unterschiedlicher Geometrie und Cu-Ni-Zusammensetzung auftreten. Auskunft über den Gehalt an Antimon gibt die Wägung der Proben mit einer Analysenwaage vor dem Bedampfen und nach dem Auslagern. Eine Kontrollmessung mit der Mikrosonde liefert neben der Bestätigung der Analyse eine zusätzliche Information über die Verteilung des Antimons. Danach ergibt das Bedampfen mit Antimon Cu-Ni-Sb-Legierungen von sehr homogener Zusammensetzung.

Einen Überblick über die Widerstandsmesseinrichtung liefert die Abbildung 5. Die gezeigte Anordnung nimmt die Stelle der Diffusionsprobe in der in Abbildung 3 dargestellten Diffusionsapparatur ein. Der Widerstand läßt sich berechnen aus dem Spannungsabfall über einer definierten Probenlänge bei konstantem Stromfluß. Die Messung des Spannungsabfalls erfolgt mit einem Thermospannungskompensator, dem ein Nanovoltmeter zur Nullpunktskontrolle nachgeschaltet ist. Während der Messung hält ein Konstantstromgerät den Strom durch die Probe auf 1 Ampere konstant. Der Kontrolle der Stromkonstanz dient ein Normalwiderstand von 0,01 Ω, über dessen Spannungsabfall auch gleichzeitig die Stromstärke zu ermitteln ist. Um die Probentemperatur messen zu können, ist auf jede Probe ein Ni-NiCr Thermoelement aufgeschweißt. Durch den Einbau eines Kommutators ist es möglich, gleichzeitig sowohl die Richtung des eingespeisten Gleichstromes als auch die Polung des zu messenden Spannungsabfalls zu ändern und damit Thermospannungen im Spannungsabfall zu erkennen. Sämtliche in der Schaltung gezeigten Meßzu-

leitungen sind in Nickel ausgeführt und an der Probe mit Hilfe einer Punktschweißmaschine oder, bei sehr dünnen Drähten, mittels einer Kondensatorentladung angeschweißt. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß einmal die Kontakte auch bei hohen Temperaturen noch einwandfrei arbeiten, zum anderen eingestreute Thermospannungen fast nicht auftreten. Da allerdings diese Spannungen insbesondere bei Legierungen um 40% Nickel nicht vollständig auszuschließen sind, ist über die Spannungsabfälle, gemessen in den Stellungen I und II des Kommutators, zu mitteln.

7. Mikrosondenmessungen

Sämtliche Konzentrations - Profile wurden mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde EMX-SM der Firma ARL gemessen. Zur Vorbereitung der Messung sind die Proben in einer Mischung von Graphit und thermoplastischem Kunststoffpulver in einer Presse bei einer Temperatur von 120° C und unter einem Druck von 400 kp/cm^2 einzubetten. Das Mischungsverhältnis der Einbettmasse beträgt 1:5. Der Graphit soll die Einbettung leitend machen, um Aufladungserscheinungen in der Sonde zu vermeiden. Die so eingebetteten Proben werden um einen halben Durchmesser heruntergeschliffen und anschließend mit Aluminiumoxid und Diamantpaste auf Hochglanz poliert. Während der Messung schiebt ein automatisch gesteuerter Schrittmotor die Probe zwischen den einzelnen Meßpunkten um 20 bis 100 µm vor. Die Schrittweite muß nach jedem Meßzyklus optisch kontrolliert werden. Dies ist möglich, da die

Crackprodukte des Diffusionspumpenöles die Auftreffstelle des Elektronenstrahles unter den gegebenen Meßbedingungen markieren. Dieser Umstand gestattet somit bei den Elektrotransportversuchen die Lage der Schweißnaht bezüglich des Transportprofiles auf 1 bis 2 µm genau zu bestimmen.

Die von der Sonde erzeugten Daten werden von einer Teletype-Fernschreibmaschine sowohl auf Blatt als auch auf Lochstreifen ausgeschrieben und in einer Großrechenanlage mit dem folgenden Rechenprogramm ausgewertet.

Die zur Bestimmung der relativen Konzentration nötigen Untergrundwerte ergibt die Messung auf dem äußersten Rand der Proben. Diese müssen daher so bemessen sein, daß das Antimon innerhalb der Versuchszeit nicht den Rand erreicht. Eine Korrektur der gemessenen Relativkonzentrationen bezüglich eines Absorptions-, Ordnungszahl- und Fluoreszenzfehlers ist nicht nötig, da bei den auftretenden kleinen Konzentrationen an Antimon die Eichkurve ein lineares Verhalten zeigt und in die Auswertung nur Konzentrationsquotienten eingehen.

Gemessen wurde an der Sonde mit der Einstellung: Strahlspannung 30 kV, Probenstrom 800 nA, Meßzeit ungefähr 270 sec. Die Steuerung der Sonde geschah automatisch, und zwar so, daß das Produkt Strom mal Meßzeit während einer Profilmessung konstant blieb. Bei dieser Sondeneinstellung lag die Intensitätsausbeute der Sonde bei allen Meßpunkten über 50000 Impulsen pro Meßpunkt.

4. Auswertungsverfahren

Mit den durch die Mikrosonde bestimmten Konzentrationsprofilen lassen sich über die Lösung der Diffusionsgleichung 1

$$c(x,t) = \frac{a}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right) \qquad 4$$

die interessierenden Größen wie der Diffusionskoeffizient D und die Lage des Konzentrationsmaximums x_0 ermitteln. Auf die bei Diffusionsversuchen übliche Auswertung der Gleichung 4 durch die logarithmische Auftragung der Konzentration gegen das Quadrat von $(x-x_0)$ wird hier verzichtet, weil

a) bei Elektrotransportversuchen die Größe x_0 erst noch gefunden werden muß, und

b) kleine Fehler bei der Festlegung von x_0 erheblichen Einfluß auf den erhaltenen Wert des Diffusionskoeffizienten haben.

Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, wird von der durch die Lochstreifen-Registrierung gegebenen Möglichkeit Gebrauch gemacht, die Profile durch eine EDV-Anlage auszuwerten.

Die Meßwerte der einzelnen Profile werden dabei nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates an diese Funktion angepaßt, d.h. der Ausdruck

$$F(x_0, c_0, D) = \Sigma v_i^2 = \Sigma (c_i - c(x,t))^2 \qquad 5$$

der eine Funktion der Variablen x_0, c_0 und D darstellt, wird minimalisiert. Die notwendige Bedingung

$$\frac{\partial F}{\partial x_o} = \frac{\partial F}{\partial c_o} = \frac{\partial F}{\partial D} = 0 \qquad 6$$

liefert ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Werte x_o, c_o und D. Die Lösung dieses Gleichungssystems erhält man durch Iteration in Anlehnung an das Newtonsche Verfahren.

Die Berechnung der Werte erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird aus der maximalen gemessenen Konzentration, der Halbwertsbreite des Profiles und der ungefähren Lage des Maximums die Größe von x_o, c_o und D über Gleichung 4 abgeschätzt. Die Schätzwerte werden mit einer hinreichend großen Umgebung versehen, die dann gerastert wird. Für jeden Rasterpunkt wird der Ausdruck 5 berechnet. Der kleinste so ermittelte Wert liefert mit seinen Argumenten $\bar{x}$, $\bar{c}$, $\bar{D}$ den Ausgangspunkt für das nachfolgende iterative Verfahren. Da dieses in ungünstigen Fällen einen so engen Konvergenzbereich hat, daß bei einer relativ groben Abschätzung vollkommen unsinnige Werte berechnet werden, muß unter Umständen mit einem um $\bar{x}$, $\bar{D}$ und $\bar{D}$ eingeschränkten Wertebereich und feinerer Rasterung neu abgeschätzt werden.

Der zweite Schritt zur Verbesserung von $\bar{x}$, $\bar{c}$ und $\bar{D}$ ergibt sich durch die Linearisierung des Systems 6, indem man dieses um den Punkt $\bar{x}$, $\bar{c}$, $\bar{D}$ in eine Reihe entwickelt und nach dem in $(x-\bar{x})$, $(c-\bar{c})$ und $(D-\bar{D})$ linearen Glied abbricht. Die Klammerausdrücke geben dabei die Verbesserung des Schätzwertes an. Das Programm wiederholt diese Prozedur mit den neuen Werten mehrmals und bricht ab, wenn die Differenz $(D - \bar{D})$ kleiner als 0,1 % von D ist.

Dem Rechenprogramm ist ein Zeichenprogramm nachgeschaltet, das das gemessene und berechnete Transportprofil linear und logarithmisch gegen die Eindringtiefe x bzw. deren Quadrat x^2 aufzeichnet. Auf diese Weise soll bei linearer Auftragung das richtige Arbeiten des Rechenprogramms kontrolliert werden. Die logarithmische Darstellung ergibt eine [illegible] die Behandlung der den Versuchen [illegible] überprüfen. Ist die [illegible] Lage des Diffusionsvert[illegible] [illegible], ergeben sich [illegible] die [illegible] entstehenden linearen Kurvenverlauf. [illegible] kommen, wenn die [illegible] aufgebrachte Antimonschicht im Verhältnis zur Diffusionslänge zu dick ist.

3. Die effektive Ladung.

Wie in der Einleitung schon gesagt wurde, ist es möglich, den Elektrotransport durch eine Kraft

$$K = z_{eff} e E$$

zu beschreiben, die auf das sich bewegende Fremdatom wirkt. Bei dieser Kraft handelt es sich um das zeitliche Mittel, genommen über den Erwartungswert des Operators grad. V,

$$K = \langle \nabla_a V \rangle \qquad 8$$

wobei V das am Ort des wandernden Atomes wirksame Po-

tential ist. Nimmt man an, daß das Fremdatom in der Matrix beschrieben werden kann durch eine Punktladung $z_a \cdot e$ und z_a ... das Elektronengas abgegebene Elektronen, $-z_a$ gleich der Valenz des Fremdatomes- so läßt sich grad V schreiben als

$$\nabla V = z_a e E + K_{ei} + K_{sei}$$

...bei die Mitführkraft K_{ei} die Wechselwirkung der freien Elektronen mit dem Fremdatom beschreibt, und K_{sei} den Einfluß der Elektronen erfaßt, die die Ladung $z_a e$ abschirmen. Gerade dieser Anteil wird von den einzelnen Autoren unterschiedlich bewertet.(1-11). ... einen wird K_{sei} vollkommen vernachlässigt, d.h. ... treibende Kraft K setzt sich zusammen aus der Feldkraft $z_a \cdot e \cdot E$ und der Mitführkraft K_{ei}. Zum an... wird die volle Abschirmung des sich bewegende... ... angenommen. In diesem Fall ist K_{sei} entsp... gesetzt gleich der Feldkraft $z_a \cdot e \cdot E$ und nur die Mit... ...raft bewirkt den Transport in einem elektrischen ... Es kann gezeigt werden, daß entscheidend für die ...ung des Elektronenschirmes die Geschwindigkeit ..., mit der dieser sich nach einer Störung regene... ...ert.(11) Für den Fall, daß die Relaxationszeit des ...chirmes klein gegen die Zeit ist, die das wandern... ...tom für einen Sprung benötigt, kommt beim Elek... ...trotransport nur die Kraft K_{ei} zum Tragen. Nach Burban (11) ist es möglich, für die Relaxationszeit der Abschirmung das Inverse der Plasmaschwingungs... ...requenz des Elektronengases zu nehmen, während für die Sprungzeit das Inverse der Debye-Frequenz brauch... ...ist.

Die Kraft K_{ei} läßt sich aus den Impulsverlusten der Elektronen an dem Fremdatom berechnen. (1-4)

$$K_{ei} = \frac{1}{(4\pi^3)^2} \iint \Delta p(k,k') W(k,k') f(k)(1-f(k')) dk^3 dk'^3 \qquad 10$$

Hierbei ist $\Delta p(k,k')$ der bei einem Streuprozeß an das Fremdatom abgegebene Impuls, wenn ein Elektron vom Zustand k in den Zustand k' übergeht. W(k,k') gibt die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür an, daß ein solcher Prozeß stattfindet. Unter f(k) ist die statistische Verteilungsfunktion der Elektronen zu verstehen. Es ist angenommen, daß sich im Einheitsvolumen lediglich ein Fremdatom befindet.
Der beim Streuprozeß übertragene Impuls ist

$$\Delta p(k,k') = \hbar(k - k') \qquad 11$$

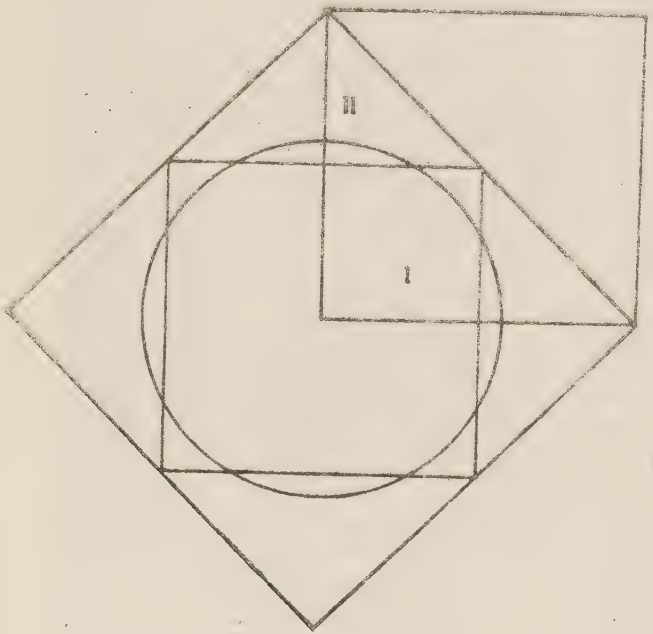
wobei unter k und k' Vektoren im fortgesetzten Zonenschema zu verstehen sind. Um den hieraus durch elementare Umformung entstehenden Ausdruck K_{ei}

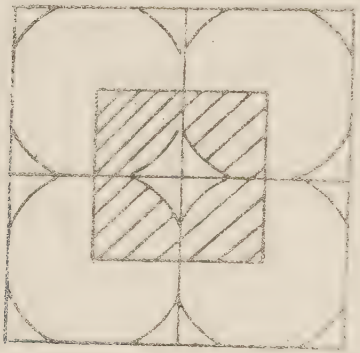
$$K_{ei} = \frac{-1}{4\pi^3} \int \hbar k_x F(f(k)) dk^3$$

$$F(f(k)) = \frac{1}{4\pi^3} \int (f(k)(1-f(k'))W(k,k') - f(k')(1-f(k))W(k',k)) dk'^3 \qquad 12$$

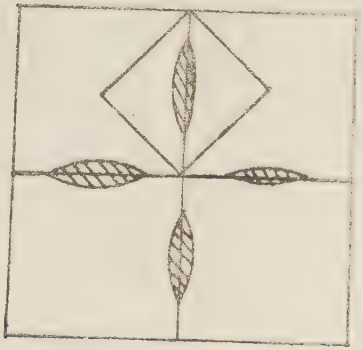
weiter auswerten zu können, wird folgendes Modell eines Zweiband- Metalles zugrunde gelegt:

1. Die Fermifläche ist eine Funktion des Betrages von k
2. Prozesse, bei denen der Wechsel des Elektronenzustandes k über mehr als zwei Zellen des k-Raumes geht, sollen ausgeschlossen sein.
3. Das statistische Verhalten der Elektronen kann durch





b



a

Abb. 6 Harr son - Konstruktion

je eine Stoßzeit für ein Band beschrieben werden. Dieses Modell ist sicher nur eine sehr grobe Näherung [illegible] den untersuchten Legierungen [illegible] tronen Verhältnisse. Insbesondere entspricht die [illegible] nach einer geschlossenen Fermifläche nicht [illegible] realen Gegebenheiten, womit die [illegible] neuen Flip-Prozesse im Kupfer-Nickel-System nicht [illegible] auch eine wesentliche Rolle spielen dürften. Dieses Modell gestattet eine Einsicht in das Verhalten der Zweiband-Metalle, da durch die [illegible] der einzelnen Bänder für sich untersucht werden kann, ohne eine Kenntnis des Streupotentiales nicht [illegible] ist. Wie später noch durch den Vergleich mit [illegible] Experimenten gezeigt werden wird, beschreibt dieses Modell das Verhalten der Kupfer-Nickel-Legierungen mindestens qualitativ richtig.

Aus der zweiten Forderung, daß W(k,k') Null ist für alle Übergänge, die mehr als zwei Zonen umfassen, ergibt sich die Möglichkeit, den Ausdruck 10 in zwei Terme aufzuspalten. Diesen Termen liegt als Integrationsgebiet das [illegible] Band zugrunde. Die Grundgebiete der verbleibenden Integrale sind in Abbildung 6 [illegible]. Es handelt sich bei dieser Darstellung um die [illegible] struktion eines geschlossenen Fermiflächenstückes im reduzierten Zonenschema für ein Zweiband-Metall. Zu integrieren ist jeweils über eine stark umrandete Zelle, wobei im Falle des nicht aufgefüllten Bandes der äquivalente Bereich II vorzuziehen ist.

Unter der Annahme, daß das statistische Verhalten der Elektronen durch einen Stoßzeitansatz erfaßt wird, folgt für den Ausdruck F(f(k))

$$F(f(k)) = \frac{\partial f_0}{\partial k_x} \frac{t_s}{t_{si}} \frac{eE}{\hbar} \qquad 13$$

In dieser Beziehung ist t_{si} die Relaxationszeit, die dem Streuprozeß Elektron-Fremdatom zugeordnet ist, während t_s alle s-Elektronen-Streuprozesse erfaßt. Eine äquivalente Gleichung gilt für das d-Band. Durch partielle Integration erhält man für den Kraftanteil des s-Bandes K^s_{ei}

$$K^s_{ei} = -(\iint k_y f_0 dk_y dk_z)_s - (\int f \cdot dk^3)_s) \frac{t_{si}}{t_s} \frac{eE}{4\pi^3} \qquad 14$$

Einen entsprechenden Ausdruck liefert die Rechnung für den d-Bandteil K^d_{ei}. Wie aus Abbildung 6 zu ersehen ist, verläuft die Integrationsgrenze im Fall des s-Bandes ganz im unbesetzten Gebiet, während sie für das d-Band ganz im besetzten gelegen ist. Daraus folgt für K^s_{ei} das Verschwinden des Oberflächenintegrales, da f_0 auf der Oberfläche der s-Zone gleich Null ist. Die Auswertung der Integrale liefert damit für das s-Band die Anzahl der in diesem Band vorhandenen Elektronen. Für das d-Band ergibt das Oberflächenintegral die Gesamtzahl der d-Zustände, während das zweite Integral wie beim s-Band die Zahl der vorliegenden Elektronen ergibt. Die Differenz der Integrale des d-Bandes gibt somit die Anzahl der Löcher an. Zusammengefaßt läßt sich K_{ei} also ausdrücken durch

$$K_{ei} = (n_s \frac{t_s}{t_{si}} - n_d \frac{t_d}{t_{di}}) eE \qquad 15$$

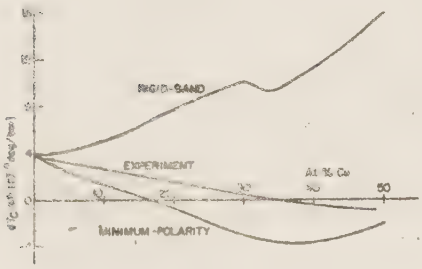
Der impulsabhängige Teil von z_{eff} in einem System mit gemischter Elektronen-Loch-Leitung, wie es in dem vorliegenden Fall der Cu-Ni-Legierung gegeben ist, setzt sich folglich aus zwei Termen zusammen. Einer der Terme beschreibt die Wechselwirkung der s-Elektronen mit den Fremdatom und ist zur Anode gerichtet, der andere gibt

das Verhalten der Defektelektronen des d-Bandes wieder und zeigt einen Transport der Ladung an. Der impulsabhängige Teil von τ_{eff} wird damit ausgedrückt durch

$$\tau_{eff} = -n_s \frac{t_s}{t_{sl}} + n_d \frac{t_d}{t_{dl}} \qquad (6)$$

10. Elektronische Struktur der Cu-Ni-Legierungen

Im Folgenden soll eine kurze Darstellung der elektronischen Struktur der Cu-Ni-Legierungen gegeben werden, wie sie sich nach neueren experimentellen und theoretischen Untersuchungen ergibt. Im wesentlichen wird dabei auf die Messungen von Seib und Spicer über die Photoemission und die Berechnungen der Zustandsdichte mit Hilfe der Coherent-Potential-Approximation (CPA) von Kirkpatrick et al. zurückgegriffen. (29-32)



Vergleich der gemessenen Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur dT_c/dP mit der nach RBM und MM berechneten bei Ni-Cu Legierungen. (33)

Abb. 7

Das zunächst auf Grund seiner Erfolge bei der Erklärung der magnetischen Eigenschaften [illegible]-Nickel-Legierungen angenommene Rigid-Band-Modell (RBM) erweist sich beim näheren Hinsehen nicht als das geeignete

Mittel zur Beschreibung der elektronischen Struktur in diesen Legierungen. Abbildung 7 zeigt das Versagen dieses Modells bei der Erklärung der Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur. Besser als durch das RBM werden die Cu-Ni-Eigenschaften durch das von Lang und Ehrenreich entwikkelte Minimum-Polarity-Model (MPM) erfaßt (33).
Im Gegensatz zum RBM, bei dem ein Ladungsaustausch zwischen Kupfer- und Nickelatomen in der Legierung angenommen wird, gehen Lang und Ehrenreich davon aus, daß die beiden Partner Kupfer und Nickel in der Legierung im wesentlichen ihre atomare Konstitution beibehalten. Das Ergebnis ist die Ladungsneutralität jedes Gitterplatzes und eine starke Lokalisation der d-Zustände am Ort der jeweiligen Atome. Für die Zustandsdichte des d-Bandes in der Nähe der Fermigrenze folgt damit der Ausdruck

$$N_{Leg}(E,x) = (1-x)N_{Ni}(E,0) \qquad 17$$

(N ist die Zustandsdichte, x die Konzentration Kupfer).
Obwohl das MPM sicher eine starke Vereinfachung des wirklichen Zustandes ist, zeigt doch eine detailliertere Berechnung der Zustandsdichten von Cu-Ni-Legierungen über die CPA-Methode die Brauchbarkeit des Minimum-Polarity-Modells im Bereich hoher Nickelkonzentrationen. Nach Photoemissionsmessungen erstreckt sich der gültige Bereich von 40% bis 100% Nickel. Für die niedrigen Nickelkonzentrationen erweist sich nach den gleichen Messungen das Modell der virtuell gebundenen Zustände als geeignet (34). Dies Modell ist dem vorherigen ähnlich. Es werden in das Bandschema des Kupfers kurz unterhalb der Fermienergie Zustände eingebaut, die aus den d-Orbitalen des Nickels gebildet werden. Diese zusätzlichen Zustände sind wiederum am Ort der Nickelatome lokalisiert.

Für das s-Band kann man annehmen, daß es durch das Legieren nur unwesentlich beeinflußt wird. Berechnungen der Bandstruktur von Kupfer und Nickel zeigen nahezu identisches Verhalten der Bänder bis auf die Bereiche, in denen eine Hybridisation mit den d-Zuständen stattfindet.
Abschließend ist in Abbildung 8 die unterschiedliche Lage der Fermienergie bei den einzelnen Modellen dargestellt.

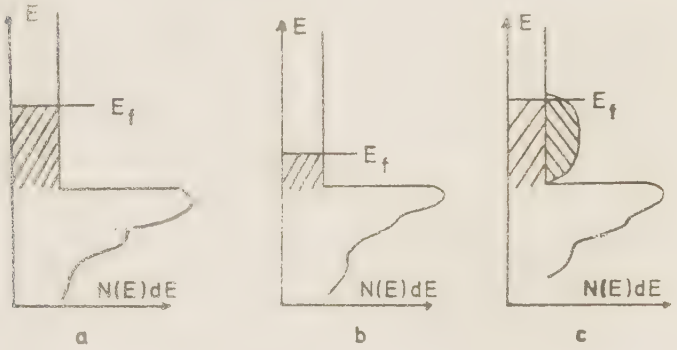
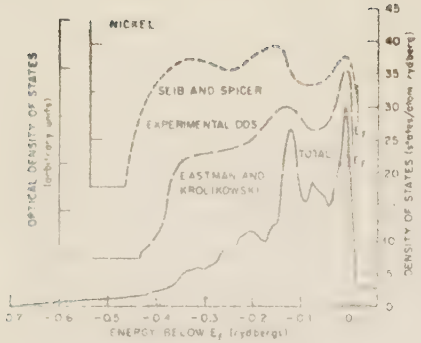
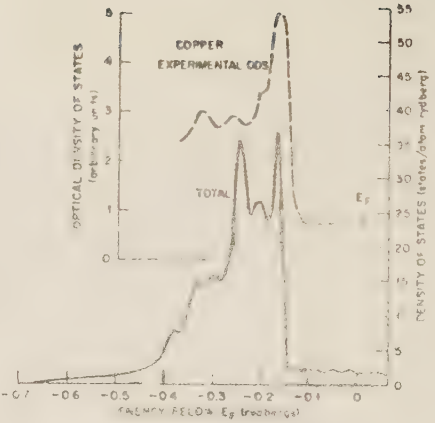


Abb. 8

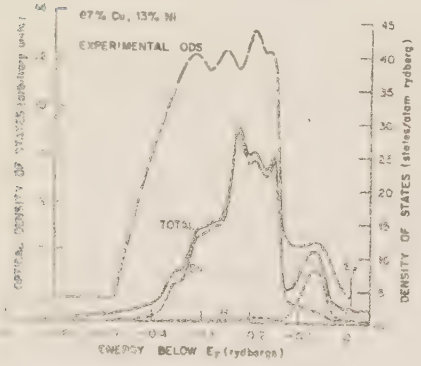
Bild a zeigt die Zustandsdichte des reinen Kupfer. Im Rigid-Band-Modell (Bild b) werden beim Legieren die d-Zustände durch s-Elektronen aufgefüllt, was zum Absinken der Fermienergie führt. Demgegenüber werden in den beiden anderen Modellen - Minimum-Polarity und virtuell gebundene Zustände - die s-Elektronen nicht durch die zusätzlich eingebauten Energieniveaus beansprucht. Folglich verändert sich in diesen Modellen die Lage der Fermienergie nicht. Eine Zusammenstellung berechneter Zustandsdichten zeigen die nächsten Abbildungen. (32)



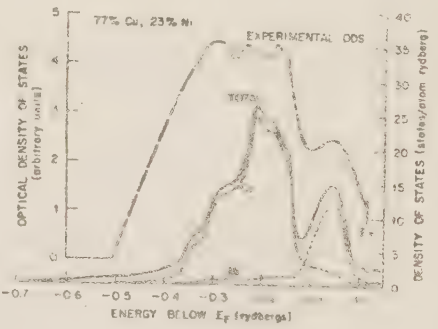
Zustandsdichte von Ni. Durchgezogene Linie: Berechnete Zustandsdichte. Gestrichelte Linien: Gemessene optische Zustandsdichten (ODS) nach Seib, Spicer und Eastman, Krolikowski.



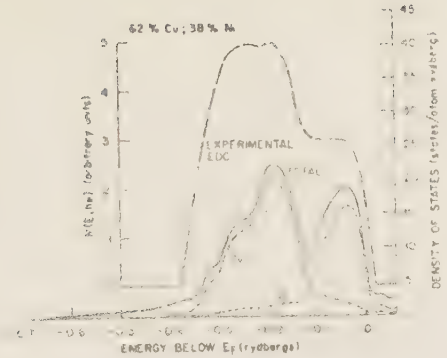
Zustandsdichte von Cu. Bemerkungen wie nebenstehendes Bild. Gestrichelte Linie nach Krolikowski und Spicer.



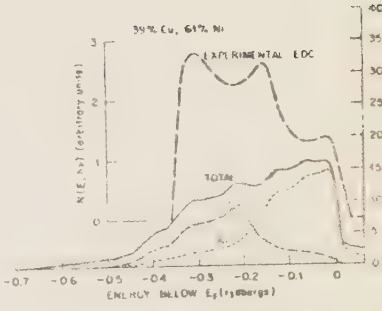
ustandsdichte einer
7%-Cu - 13% Ni Legierung.
emerkungen wie oben.
e gestrichelten, mit Cu
bezeichneten Kurven
eben den Anteil der Cu-
Ni-Plätze an der Ge-
mtzustandsdichte wieder.



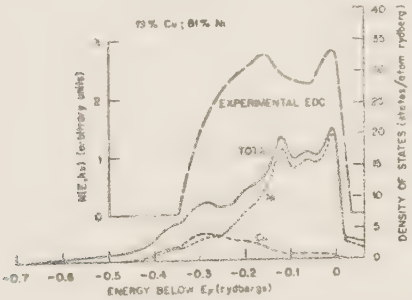
Zustandsdichte einer 77% Cu - 23% Ni Legierung. Bemerkungen wie nebenstehendes Bild.



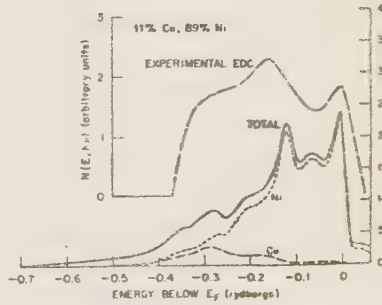
Zustandsdichte einer
62% Cu - 38% Ni Legierung.
Bemerkung wie oben.
Die experimentelle Kurve gibt die aus Photoemissionsmessungen gewonnene Elektronenverteilung wieder (EDC). (Seib,Spicer).



Zustandsdichte einer
39% Cu - 61% Ni Legierung.
Bemerkungen wie oben.



Zustandsdichte einer
19% Cu - 81% Ni Legierung.
Bemerkungen wie oben.



Zustandsdichte einer
11% Cu - 89% Ni Legierung.
Bemerkungen wie oben.

11. Auswertung und Diskussion

Widerstandsmessungen

Einen Überblick über die gemessenen Widerstandswerte geben die Tabellen 1 und 3 und die Abbildungen 10-16. Für Kupfer sind die entsprechenden Werte aus der Literatur entnommen (35). Wie die Abbildungen 10 bis 14 zeigen, gibt [illegible] die Widerstände der Legierungen oberhalb von 500° - 600° C ein näherungsweise linearer Temperaturverlauf. Unterhalb von 500° C ist keine Linearität im Temperaturverhalten festzustellen. Es treten bei niedrigen Nickelkonzentrationen zum Teil negative Temperaturkoeffizienten auf. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß die Widerstandsmessung in der beschriebenen Weise bei den tieferen Temperaturen sehr schwierig ist. Während bei den hohen Temperaturen [illegible] durch Aufheizen wie auch Abkühlen gewonnenen Werte reproduzierbar decken, unterscheiden sich im unteren Temperaturbereich die Aufheizwerte von den beim Abkühlen bestimmten Widerständen. Nur die Abkühlmessungen können dabei Lösungseffekte des Antimons weitgehend ausschließen. Die verwendeten Antimonkonzentrationen sind so klein, daß sie sich immer im Löslichkeitsbereich des Antimons befinden. Die in den Abbildungen und Tabellen aufgeführten Meßwerte zeigen das Verhalten des Widerstandes beim Abkühlen. Relativ [illegible] stellen sie die Lage [illegible] des Widerstands und der Einfluß von Thermospannungen dar. Letzterer kann bei Legierungen mit 41 % Nickel bei Temperaturen bis 500° C nicht vollkommen ausge-

schlossen werden. Wie die unterschiedlichen Werte in den Stellungen 1 und 2 des Kommutators zeigen, liegt der daraus folgende Fehler bei 5-10 %.
Der Zusatzwiderstand von Antimon (Abb. 16) nimmt mit zunehmender Nickelkonzentration ab. Wie den Abbildungen 10 bis 14 zu entnehmen ist, sind die Zusatzwiderstände [illegible] temperaturunabhängig. Für das Antimon in Cu-Ni-Legierungen gilt damit die Matthiessensche Regel innerhalb dieser Grenzen. Abweichungen von dieser Regel sind am ehesten im Bereich von 40 % Nickel zu erwarten.

b) Diffusion

Die in den Diffusionsversuchen ermittelten Diffusionswerte sind in der Tabelle 2 und der Abbildung 17 wiedergegeben. Die sich aus diesen Werten ergebenden präexponentiellen Faktoren D_0 und Aktivierungsenergien Q sind in der nachfolgenden Übersicht zusammengefaßt. Sie sind in Abbildung 18 dargestellt.

Konzentration (Gewicht)	Q (kcal)	D (cm^2/sec)
24%	51,2±1,6	1,8±1,0
41%	56,1±1,1	4,9±1,8
65%	57,4±1,2	2,3±1,0
84%	55,2±0,9	0,45±0,14
100%	53,9±1,2	0,15±0,06

c) Elektrotransport

Die Meßergebnisse der Elektrotransportversuche sind der Tabelle 4 und der Abbildung 19 zu entnehmen. Die Werte für reines Kupfer in dieser Darstellung entstammen der Literatur. (35,36) Die Fehler der z_{eff} - Werte wird im wesentlichen durch Ungenauigkeiten der Diffusionswerte und durch die falsche Festlegung der Schweißnaht bei der Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt. Der letzte Fehler macht sich besonders in dem mittleren Konzentrationsbereich bemerkbar, da hier die Schweißnaht auch bei langen Versuchszeiten nur um wenige /um wandert. Wie Abbildung 19 zeigt, ändert sich z_{eff} auf der Kupferseite zunächst stark mit der Nickelkonzentration und wechselt bei nickelreichen Legierungen das Vorzeichen. Bei der Beurteilung der z_{eff}-Wertänderungen ist zu berücksichtigen, daß die Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden. Da die Temperaturabhängigkeit von z_{eff} aber durch die der Widerstände erfaßt wird, ist dies für die folgende Diskussion bedeutungslos. Eine einheitliche Temperatur für den ganzen Legierungsbereich kann zudem nicht gewählt werden, da bei Temperaturen, bei denen Transportversuche im Kupfer noch durchzuführen sind, im Nickel schon mit einem Wechsel des Diffusionsmechanismus zur Korngrenzendiffusion hin zu rechnen ist.
Die Deutung der Meßergebnisse fußt auf dem sich bei der Diskussion der Elektronenstruktur der Kupfer-Nickel-Legierungen in Kapitel 10 zeigenden wesentlichen Ergebnis, daß die Nickel-Elektronen mehr oder weniger den Nickelatome stark lokalisiert sind, oder mit

anderen Worten ausgedrückt: die die d-Zustände beschreibenden Wellenfunktionen zeigen nur am Ort der Nickelatome eine wesentlich von Null abweichende Amplitude. Aus dieser Tatsache folgt, daß der zweite Term in der Gleichung

$$K_{ei} = (n_s \frac{t_s}{t_{si}} - n_d \frac{t_d}{t_{di}}) e \cdot E$$

zur Beschreibung der Impulsübertragung von den Elektronen auf das wandernde Antimonatom zu vernachlässigen ist. Dies ergibt sich aus der Betrachtung der Stoßzeit t_{di}, die die Wechselwirkung der Löcher mit dem Antimon beschreibt. Nach der Definition der Stoßzeit ist

$$\frac{1}{t_{di}} = \int W(k',k)(1 - \frac{f(k')}{f(k)}) dk'^3 \qquad 18$$

integriert über alle Zustände des s- und d-Bandes. Mit den Blochfunktionen Ψ_k läßt sich W(k',k) schreiben als

$$W(k',k) = \int \Psi_k^*(r)\, V_{sb}(r)\, \Psi_k(r)\, dr^3 \qquad 19$$

Entwickelt man die Blochfunktion Ψ_k des d-Bandes in der Gleichung 19 nach den lokalisierten Eigenfunktionen ρ_E des d-Bandes, so folgt für W(k',k) der Ausdruck

$$W(k',k) = \int \Psi_k^*(r) \sum_E V_{sb}(r) \cdot a_E \rho_E(r)\, dr^3 \qquad 20$$

Die in dieser Gleichung auftretenden Produkte $V_{sb}\rho_E$ sind aber über den ganzen Kristall praktisch gleich Null, da am Ort der Nickelatome das Potential des Antimons V_{sb} gegen Null geht und in den anderen Gebieten mit den Funktionen ρ_E auch das Produkt $V_{sb} \cdot \rho_E$ verschwindet. Es folgt $t_{di}^{-1} = 0$ und damit die Möglichkeit, den zweiten Term in

Gleichung 16 zu vernachlässigen. Dies bedeutet, daß nach dem bisher Gesagten für die Wanderung des Antimons in Kupfer-Nickel nur die s-Elektronen als impulsübertragendes System in Betracht zu ziehen sind. Da nach diesen Überlegungen auch der Zusatzwiderstand des Antimons in den Kupfer-Nickel-Legierungen nur durch das Verhalten der s-Elektronen bestimmt wird, ist es möglich, die noch unbekannte Stoßzeit t_{si} durch den Antimon-Zusatzwiderstand auszudrücken.

$$\Delta\delta = (\Delta\varrho)^{-1} = \frac{n_s e^2}{m} t_{si} \qquad 21$$

Informationen über die Relaxationszeiten t_s, t_d sind aus dem Gesamtwiderstand der Legierungen zu gewinnen. Spaltet man die Leitfähigkeit in zwei Bandanteile auf

$$\delta = \delta_s + \delta_d \qquad 22$$

so sind nach Mott und Jones die Anteile gegeben durch (37)

$$\delta_{s/d} = \int \frac{dE}{dk} \left(\frac{k_x}{k}\right)^2 \frac{df}{dE} dE\,dS \qquad 23$$

Da die in diesen Ausdrücken auftretenden Differentialquotienten dE/dk umgekehrt proportional den Zustandsdichten in den jeweiligen Bändern sind, gilt für das Kupfer-Nickel-System, bei dem die Zustandsdichte des d-Bandes groß gegenüber der des s-Bandes ist, daß die Leitfähigkeit im wesentlichen durch δ_s bestimmt wird. In erster Näherung ist daher t_d gleich Null, während t_s proportional der Leitfähigkeit angesetzt wird. Die effektive Ladung z_{eff} läßt sich damit in folgender Form schreiben.

$$z_{eff} = z_a - c\frac{\sigma}{\Delta\sigma} = z_a - c\frac{\Delta\rho}{\rho} \qquad (24)$$

c ist eine Konstante, wenn die Anzahl der s-Elektronen konstant ist. $\Delta\rho$ gibt den Zusatzwiderstand des Antimons an und ρ den Gesamtwiderstand der Legierung. Die Konstante z_a wird formal mitgenommen, um eventuelle Feldeffekte erfassen zu können.
In Abbildung 20 ist z_{eff} gegen den Quotienten $\Delta\rho/\rho$ und gegen $n_s\,\Delta\rho/\rho$ aufgetragen. Der Konzentrationsverlauf von n_s wird unter Annahmen berechnet, daß vom Kupfer und Nickel pro Atom ein bzw. 0,54 Elektronen zum Elektronengas beigesteuert werden. Wegen der großen Fehlerbreite der z_{eff}-Werte läßt sich bei der nur geringen Variation von n_s im Cu-Ni-System die Richtigkeit der einen oder der anderen Darstellung nicht entscheiden. Es zeigt sich aber, daß Gleichung 24 in einer der beiden Darstellungformen das Verhalten von z_{eff} bis in den Bereich hoher Nikkelwerte richtig erfaßt. Die auffallende Abweichung der z_{eff}-Werte von der Beziehung 24 bei Nickel [illegible] [illegible], [illegible] Ni-d-Zustände nicht streng auf die Nickelatome begrenzt sind. Eine Erklärung durch Meßfehler ist nicht statthaft, da der relativ [illegible] Restwiderstand von [illegible] μ bei reinem Nickel eine eindeutige Entscheidung zwischen z_{eff} größer oder kleiner Null zuläßt. Abbildung [illegible] zeigt, wie weiter ausgedehnte d-Zustände auf die Produkte $V_{sb} \cdot P_k$ der Gleichung 20 wirken. Bei niedrigen Kupferkonzentrationen sieht das Antimonatom im wesentlichen eine reine Kupferumgebung, d.h. das Feld bei V_{sb} überlagert sich nicht mit den [illegible] k_s. Im [illegible] kommt es dagegen zu

...ungen dieser Funktionen. Damit entfällt die ... für die Vernachlässigung des Lochanteiles beim Elektrotransport.

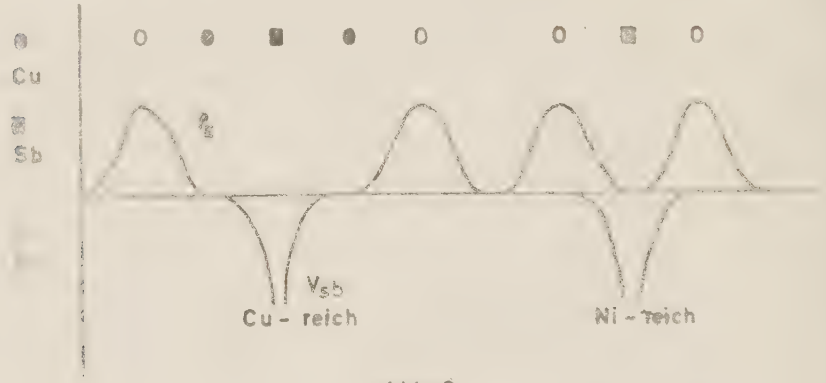


Abb. 9

Insgesamt läßt sich der Elektrotransport von Antimon in Kupfer-Nickel-Legierungen wie folgt darstellen. Auf der Seite der kupferreichen Legierungen bestimmt die Mitführkraft der s-Elektronen das Verhalten des Antimons. Ob zusätzlich eine direkte Feldkraft wirkt, läßt aus den vorliegenden Meßergebnissen nicht sicher herzuleiten. Sie ist, wenn vorhanden, sicherlich sehr klein und keinesfalls von der Größe $z_g \cdot e \cdot E$, ... der Valenz des Antimons. Mit zunehmender ... rungen und fällt der Zusatzwiderstand des Antimons. Damit ist eine starke Abnahme des Elektronendrags der s-Elektronen verbunden. Bei hohen Nickelkonzentrationen macht sich die Wirkung der Löcher bemerk... Sie ... können möglicherweise auf zweifache Art ... Erstens sind sie wegen des Übergrü-

fons der d-Zustände auf das Antimon in der Lage, einen Impuls zu übertragen. Zweitens können sie an der Abschirmung des Antimons teilnehmen. Infolge der großen Zustandsdichte des d-Bandes werden sie den wesentlichen Teil der Abschirmung übernehmen. Wegen der geringen Breite des d-Bandes und der damit verbundenen großen effektiven Masse der d-Elektronen ist es möglich, daß die Relaxationszeit der abschirmenden d-Elektronen die Größe der Sprungzeit des Antimons erreicht. In diesem Fall kann die Abschirmung des springenden Atoms nicht mehr voll wirksam sein, sodaß noch zusätzlich eine direkte Feldkraft erscheint. Beide Effekte wirken in Richtung auf die Kathode.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist der Elektrotransport von Antimon in Kupfer-Nickel-Legierungen untersucht. Während bisher nur die binären Randsysteme Cu-Sb oder Ni-Sb bearbeitet wurden, beschäftigt sich diese Arbeit mit dem gesamten Legierungsbereich.
Es wird gefunden, daß die effektive Ladung des Antimons von hohen negativen Werten für Kupfer nach einer raschen Änderung auf der kupferreichen Seite des Legierungssystems zu kleinen positiven Werten auf der Nickelseite übergeht. Auffallend ist die Ähnlichkeit, die der Konzentrationsverlauf der effektiven Ladung mit dem des Zusatzwiderstandes des Antimones zeigt. Die Begründung hiefür ergibt sich

aus der Festellung, daß sich die Cu-Ni Legierungen bezüglich des Elektrotransports bis zu hohen Nickelkonzentrationen wie ein Metall mit Einbandstruktur verhalten. Bedingt wird dies durch die starke Lokalisation der d-Zustände des Nickels. Diese lokalisiert sich offensichtlich erst bei hohen Nickelkonzentrationen auf. Für die mit dem Auftreten der Löcher einhergehende Vorzeichenumkehr der effektiven Ladung werden zwei mögliche Ursachen angegeben.

Tabelle 1. Widerstand der Cu-Ni und Cu-Ni-Sb Legierungen.

24 % Ni ohne Antimon		24 % Ni mit 0,93 At% Sb	
Temperatur °C	Widerstand 10^{-6} Ωcm	Temperatur °C	Widerstand 10^{-6} Ωcm
145	28,5	144	30,1
165	28,6	251	30,8
266	29,0	254	30,7
355	29,4	357	31,1
356	29,4	452	32,0
460	29,8	459	32,0
555	30,3	569	33,0
556	30,3	663	33,7
656	30,9	752	34,5
763	31,6	865	35,6
770	31,6	958	36,4
863	32,3	1061	37,5
957	33,0		
1030	33,9		

Tabelle 1. Widerstand der Cu-Ni und Cu-Ni-Sb Legierungen.

41 % Ni ohne Antimon		41 % Ni mit 0,30 At% Sb	
Temperatur °C	Widerstand 10^{-6} Ωcm	Temperatur °C	Widerstand 10^{-6} Ωcm
183	42,8	150	43,5
258	42,4	182	43,6
2?5	42,5	251	43,4
383	42,1	259	43,5
483	42,1	368	43,1
470	42,2	451	43,0
582	42,4	472	43,3
650	42,7	570	43,5
686	42,8	661	43,9
787	43,2	672	43,7
870	43,9	750	44,3
1050	44,8	864	44,7
		967	44,9

Tabelle 1. Widerstand der Cu-Ni und Cu-Ni-Sb Legierungen.

65 % Ni ohne Antimon		65 % Ni mit 0,70 At% Sb	
Temperatur °C	Widerstand 10^{-6} Ωcm	Temperatur °C	Widerstand 10^{-6} Ωcm
112	51,9	162	52,3
133	51,4	255	52,6
220	52,0	259	52,7
249	51,8	369	52,7
274	52,1	476	53,8
357	51,7	478	54,0
367	52,0	555	54,7
375	51,8	688	56,2
463	52,5	770	57,0
466	52,5	867	57,8
478	52,6	969	59,7
553	53,3	1070	59,7
568	53,4		
583	53,5		
650	54,1		
768	55,9		
856	55,1		
969	57,1		
960	57,0		
1061	58,2		
1140	59,2		

Tabelle 1. Widerstand der Cu-Ni und Cu-Ni-Sb Legierungen.

84 % Ni ohne Antimon		84 % Ni mit 0,85 At% Sb	
Temperatur °C	Widerstand 10^{-6} Ωcm	Temperatur °C	Widerstand 10^{-6} Ωcm
36	26,4	101	33,1
144	34,8	166	38,2
160	36,3	256	40,6
247	39,5	357	42,4
371	42,1	394	43,1
382	42,0	455	44,4
556	45,1	565	46,4
587	45,7	579	46,7
668	47,1	656	48,1
772	48,7	754	49,7
865	50,2	763	49,8
967	51,9	852	51,3
1074	53,5	965	53,0
1148	55,0	1059	54,6
		1142	5[illegible]

Tabelle 1. Widerstand der Cu-Ni und Cu-Ni-Sb Legierungen.

100 % Ni ohne Antimon		100 % Ni mit 0,91 At% Sb	
Temperatur °C	Widerstand $10^{-6}\ \Omega$ cm	Temperatur °C	Widerstand $10^{-6}\ \Omega$ cm
140	12,3	157	15,9
157	13,3	176	16,7
246	18,6	264	22,6
371	29,2	338	30,7
377	29,4	359	30,7
458	32,9	441	34,1
554	36,1	439	34,1
563	36,3	558	37,9
648	38,8	567	38,1
755	41,6	650	40,7
760	41,9	657	40,8
872	44,9	741	43,2
960	47,1	752	43,5
1054	47,1	862	46,5
1156	52,1	863	46,5
		955	48,9
		1063	51,6
		1144	53,6
		1200	55,1

Tabelle 2. Diffusionskoeffizienten D

[illegible]	
D (cm^2/sec)	T(K)
[illegible]	1438
[illegible]	1421
[illegible]	1383
[illegible]	1320
[illegible]	1278

41% Nickel	
D (cm^2/sec)	T(K)
$1{,}39\ 10^{-8}$	1444
$9{,}38\ 10^{-9}$	1421
$2{,}09\ 10^{-9}$	1320
$1{,}08\ 10^{-9}$	1279

65% Nickel	
D (cm^2/sec)	T(K)
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible] 10^{-9}	1444
[illegible] 10^{-9}	[illegible]
[illegible] 10^{-10}	[illegible]

85% Nickel	
D (cm^2/sec)	T(K)
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]

100% Nickel	
D (cm^2/sec)	[illegible]
$2{,}75\ 10^{-9}$	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]

Tabelle 3. Zusatzwiderstand Antimon (1000° C)

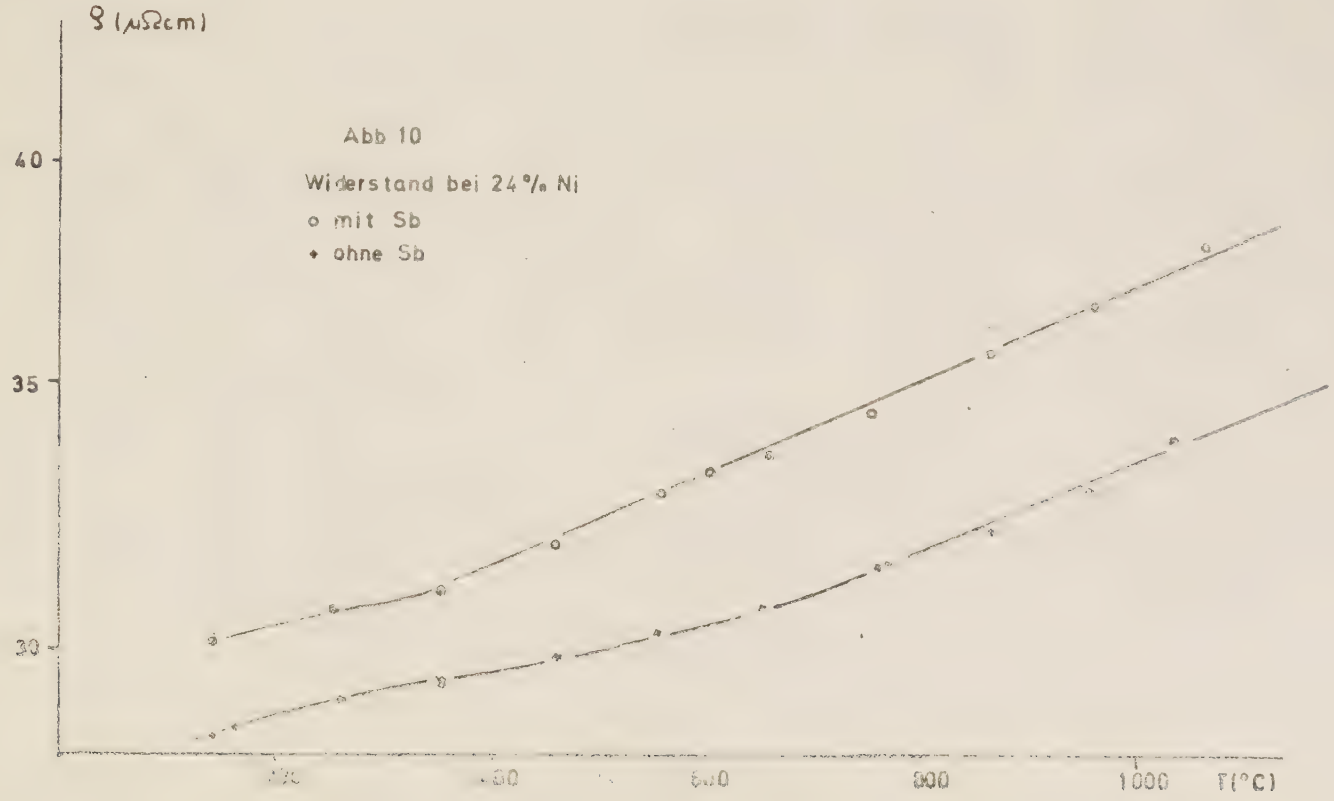
% Nickel	$\Delta\varrho$ ($\mu\Omega$cm)	Sb (At%)	$\Delta\varrho_{Sb}$ ($\mu\Omega$cm/At%)
24	3,3	0,93	3,5
41	0,9	0,30	2,9
65	1,6	0,70	2,3
85	1,4	0,85	1,6
100	1,7	0,91	1,9

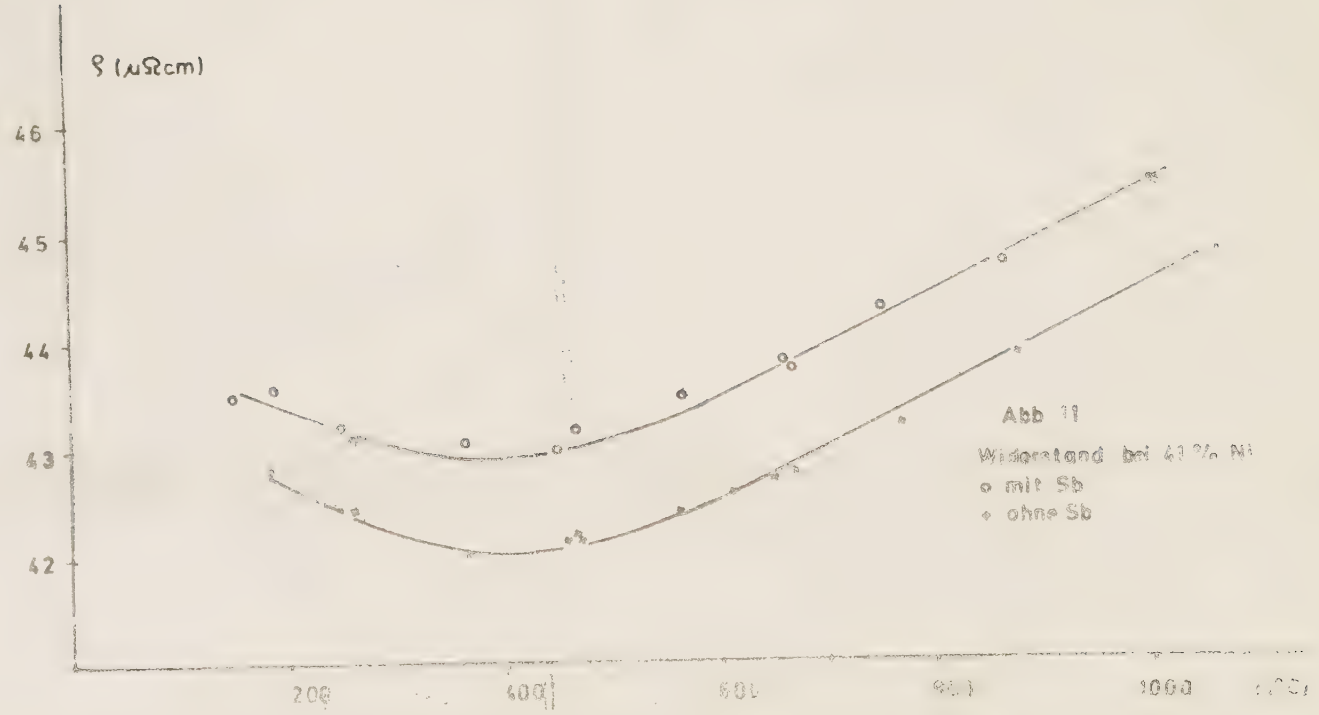
Tabelle 4. Effektive Ladung

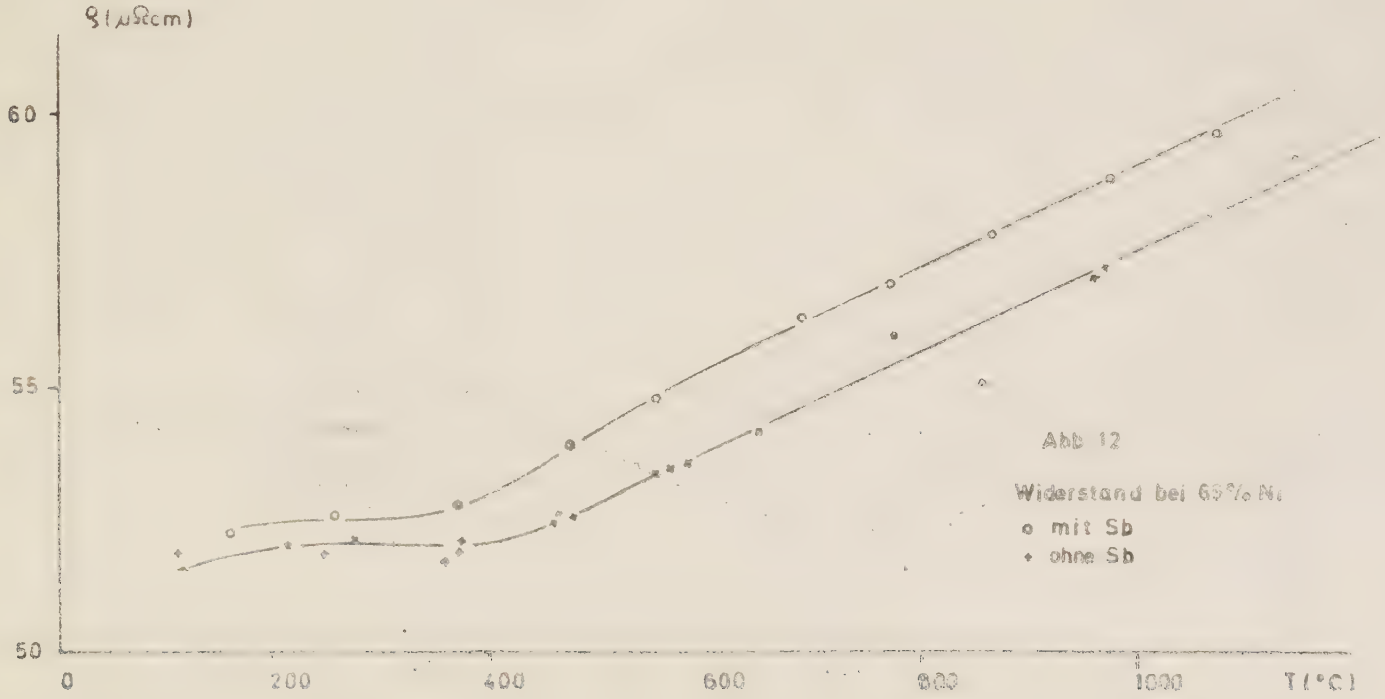
% Nickel	$\Delta\varsigma$ (μm)	D (cm^2/sec) 10^{-9}	T(K)	Pulse	z_{eff}	ϱ ($\mu\Omega$cm)
24	-164	8,06	1355	78454	-5,6	34,2
41	-44	4,68	1371	72234	-2,2	44,8
65	-18	3,06	1429	73523	-1,0	59,2
85	0	7,85	1557	84430	0	57,2
100	-165	3,07	1541	130009	+5,8	55,5

Tabelle 5. $z_{eff} = f(\Delta\varrho_{Sb}/\varrho)$

% Nickel	z_{eff}	$\Delta\varrho_{Sb}/\varrho$
0	-54	0,594
24	-5,6	0,102
41	-2,2	0,065
65	-1,0	0,039
85	0	0,028
100	+5,8	0,034


ϱ (μΩcm)
40
35
30
Abb 10
Widerstand bei 24 % Ni
o mit Sb
• ohne Sb
800
1000
T(°C)


ρ (μΩcm)
46
45
44
43
42
Abb 11
Widerstand bei 41 % Ni
o mit Sb
• ohne Sb


ϱ (μΩcm)
60
55
50
0
200
400
600
800
1000
T (°C)
Abb 12
Widerstand bei 69% Ni
o mit Sb
• ohne Sb

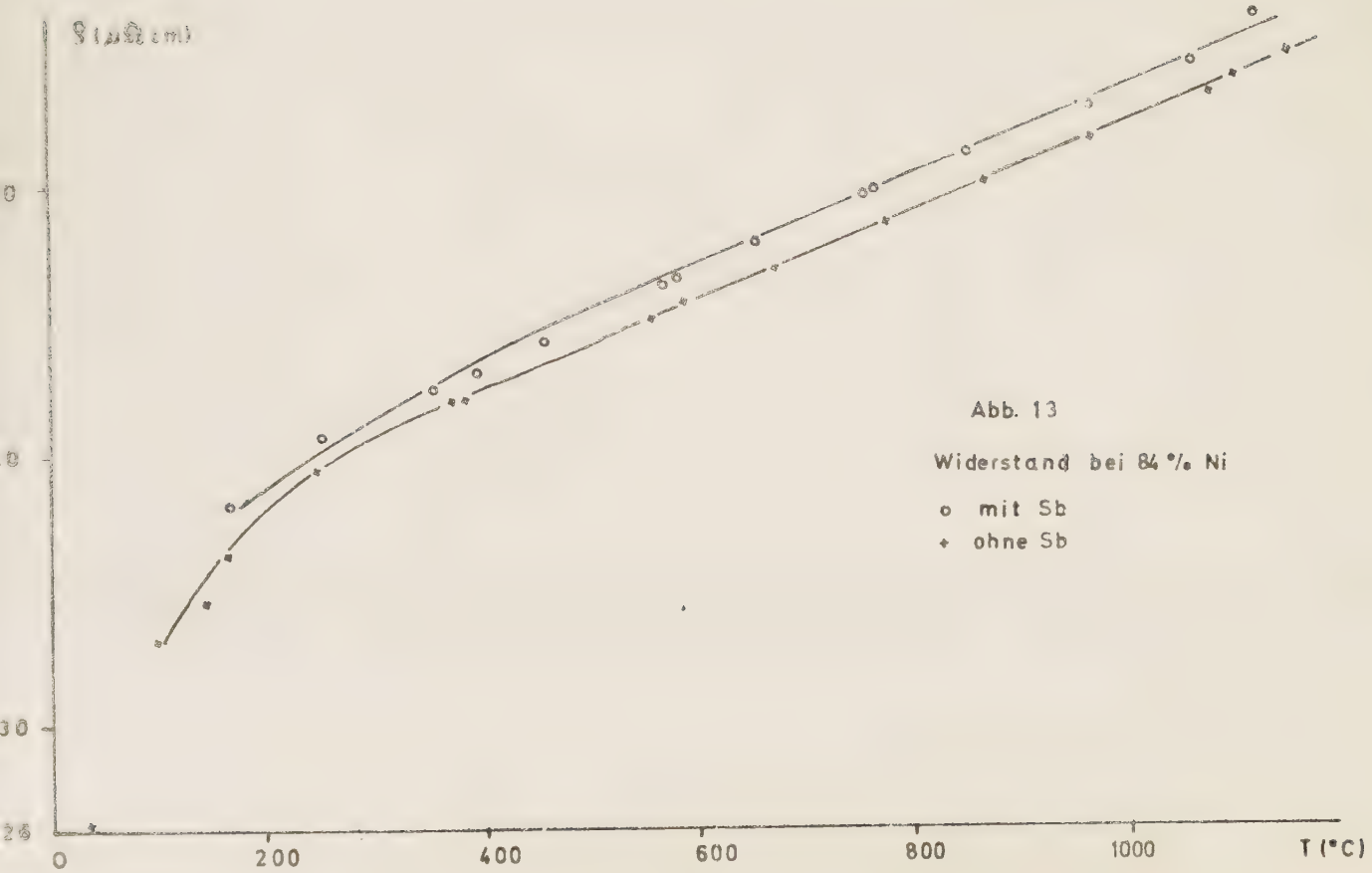


Abb. 13

Widerstand bei 84 % Ni

o mit Sb

+ ohne Sb

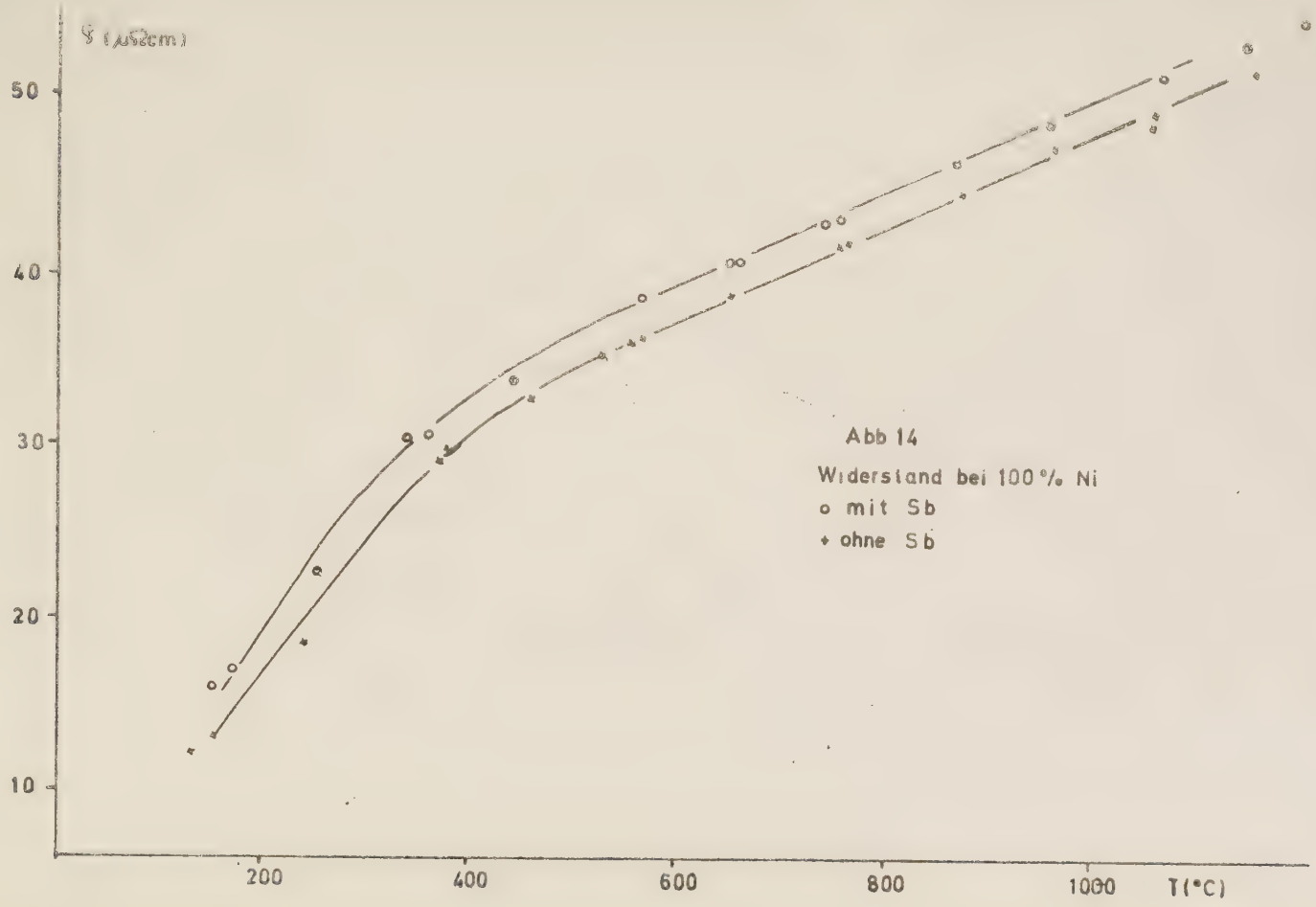


Abb 14

Widerstand bei 100 % Ni

o mit Sb

+ ohne Sb

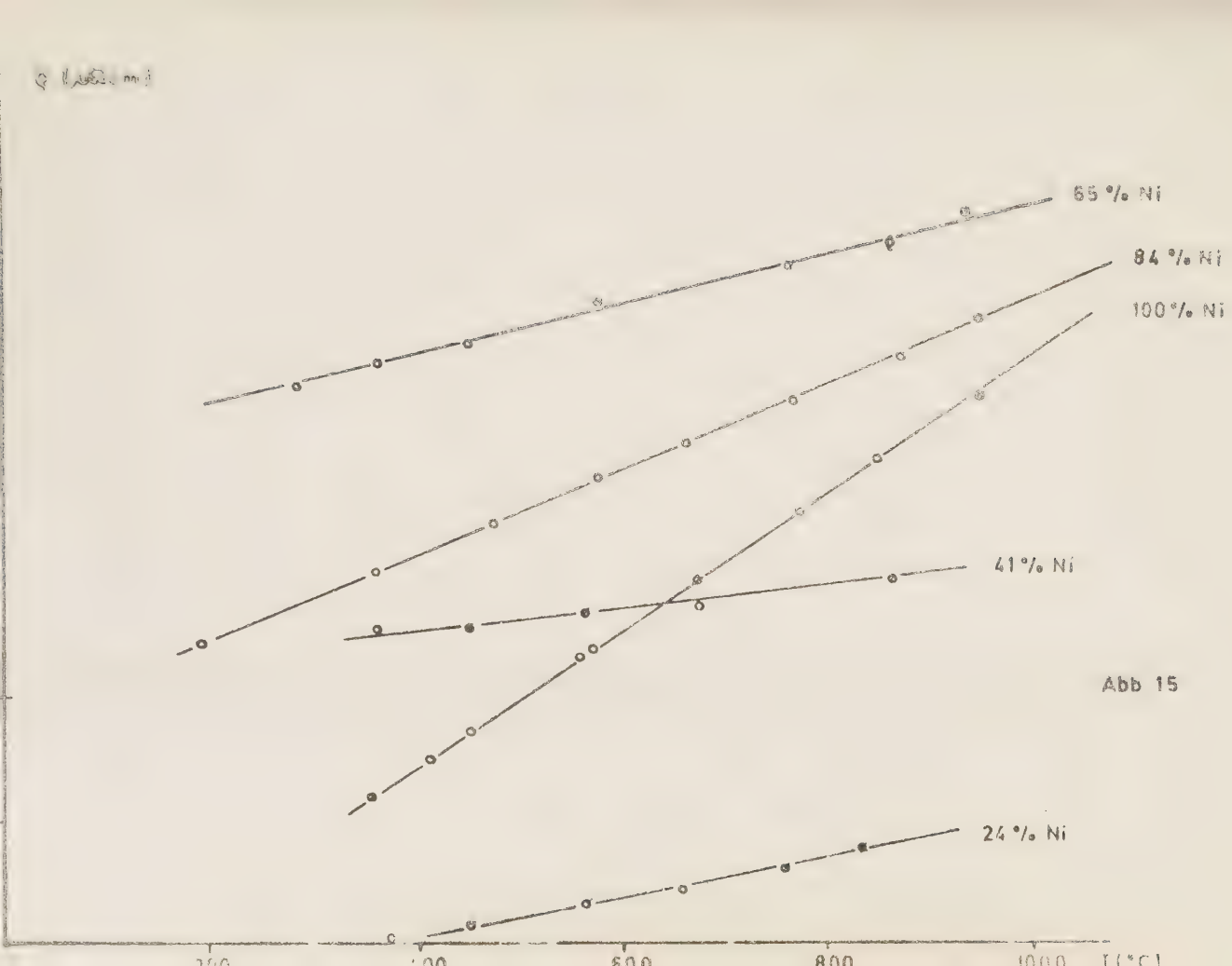


Abb 15

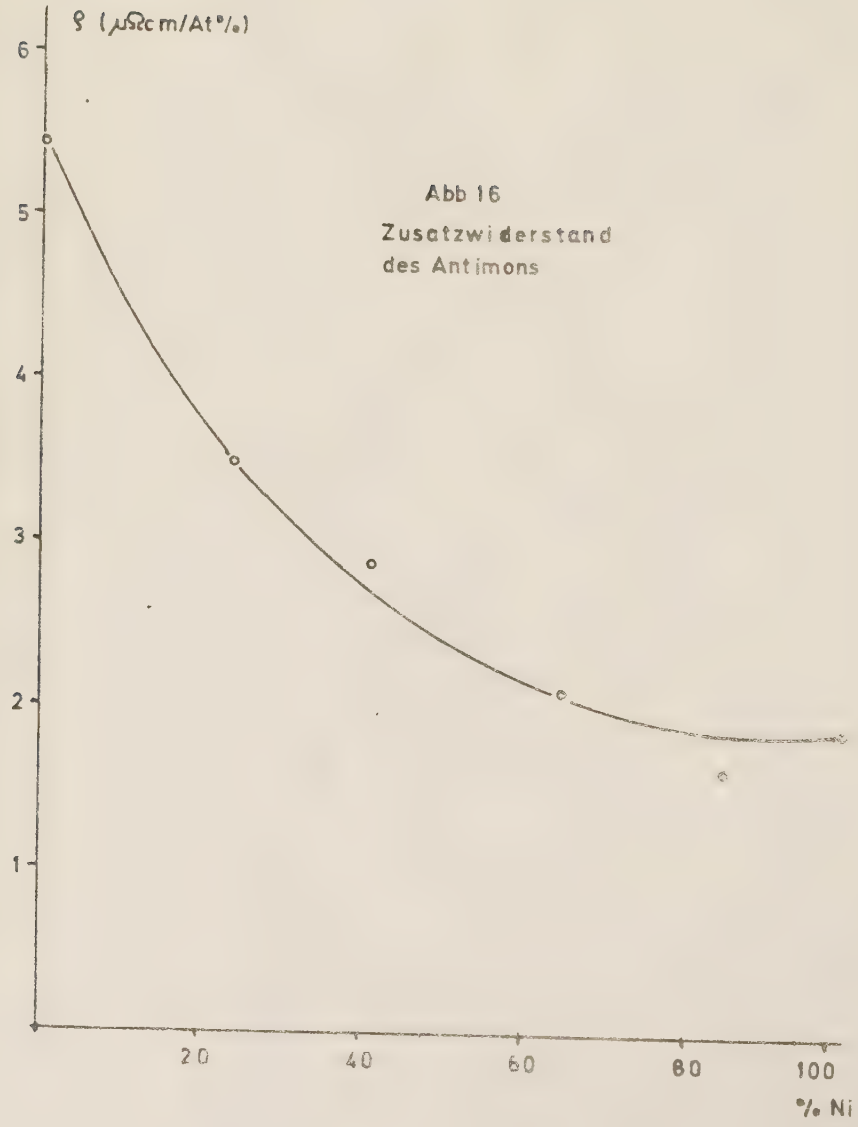


Abb 16
Zusatzwiderstand
des Antimons

Abb 17

Die Diffusion des Antimons

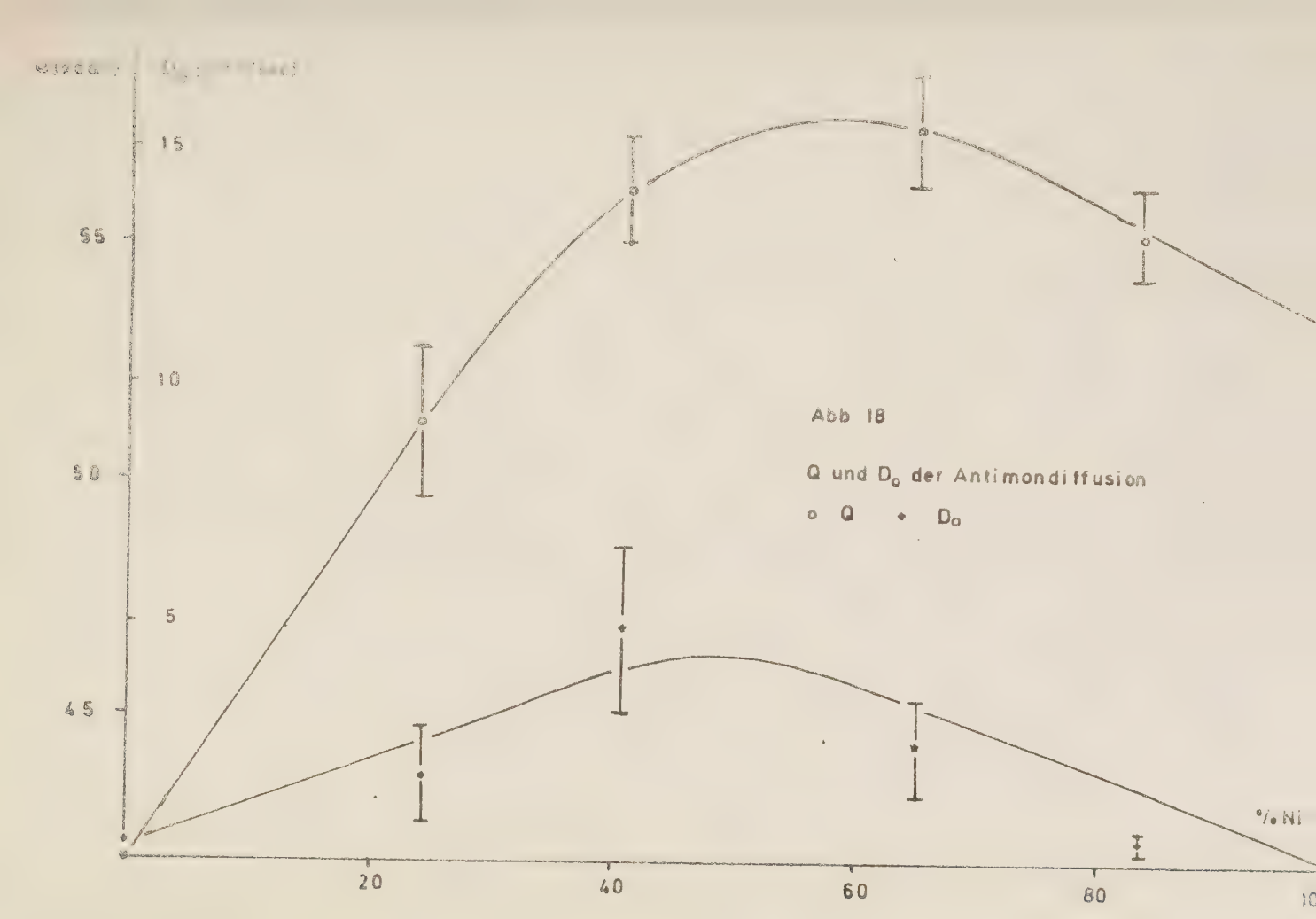


Abb 18

Q und D_o der Antimondiffusion

○ Q ◆ D_o

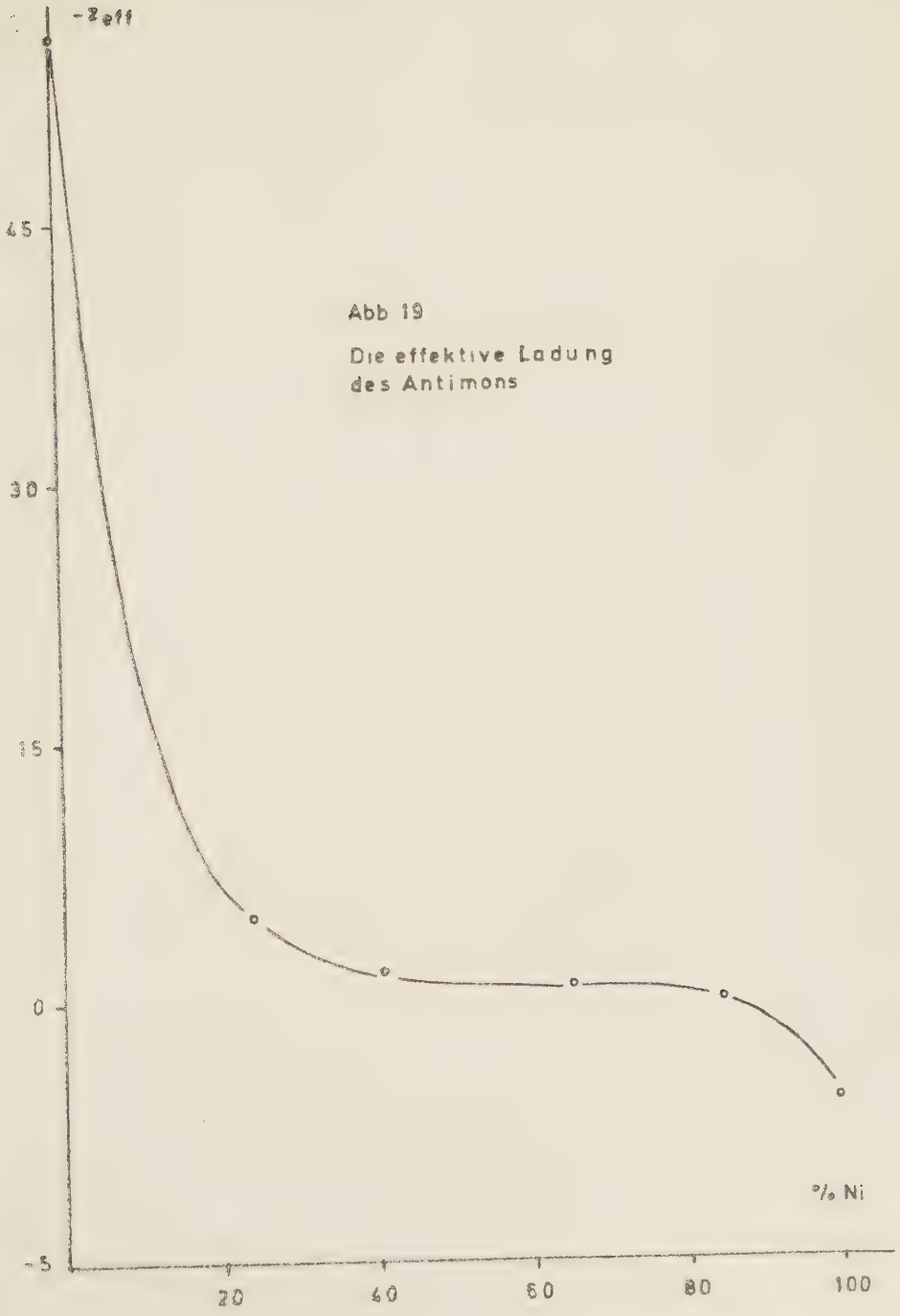


Abb 19

Die effektive Ladung des Antimons

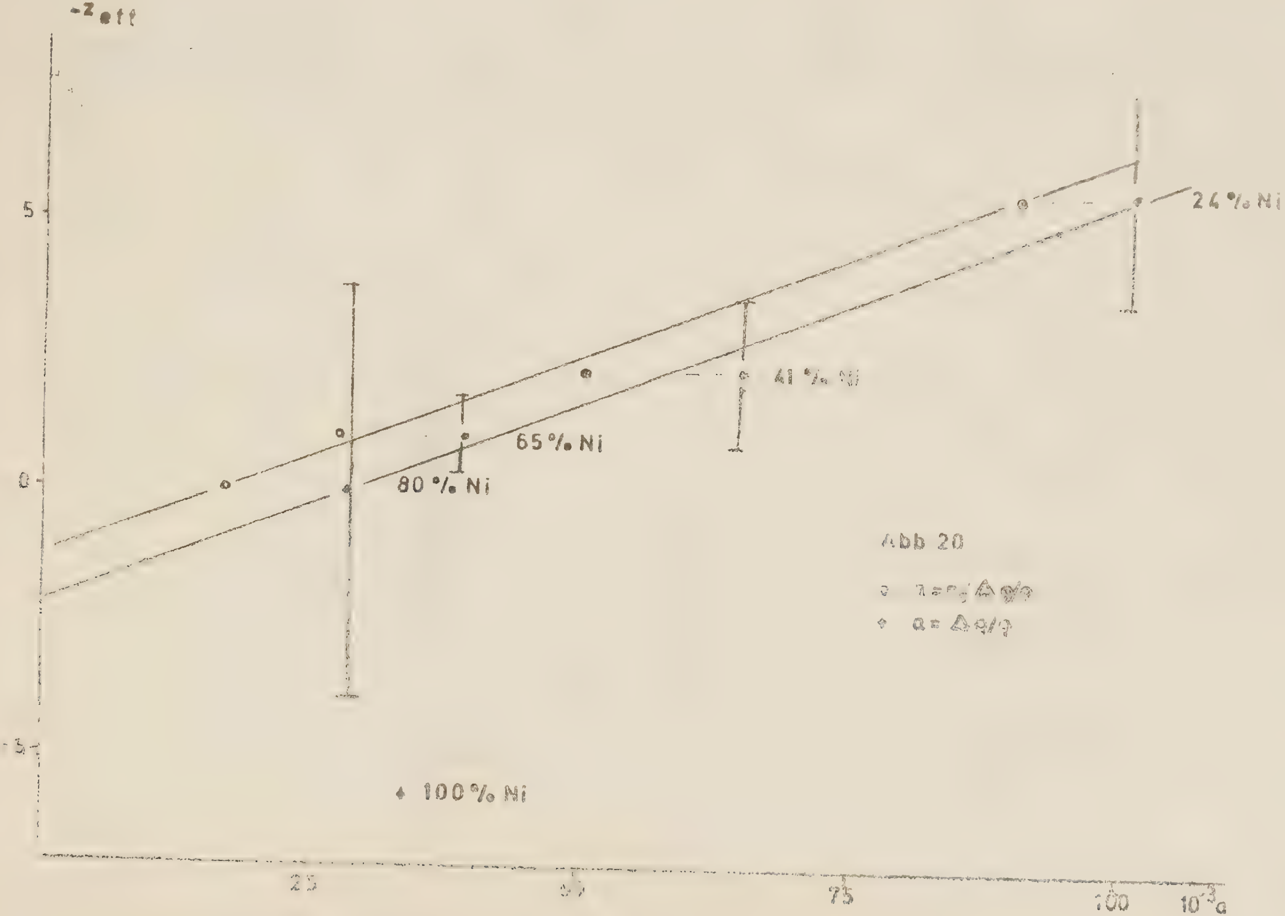


Abb 20

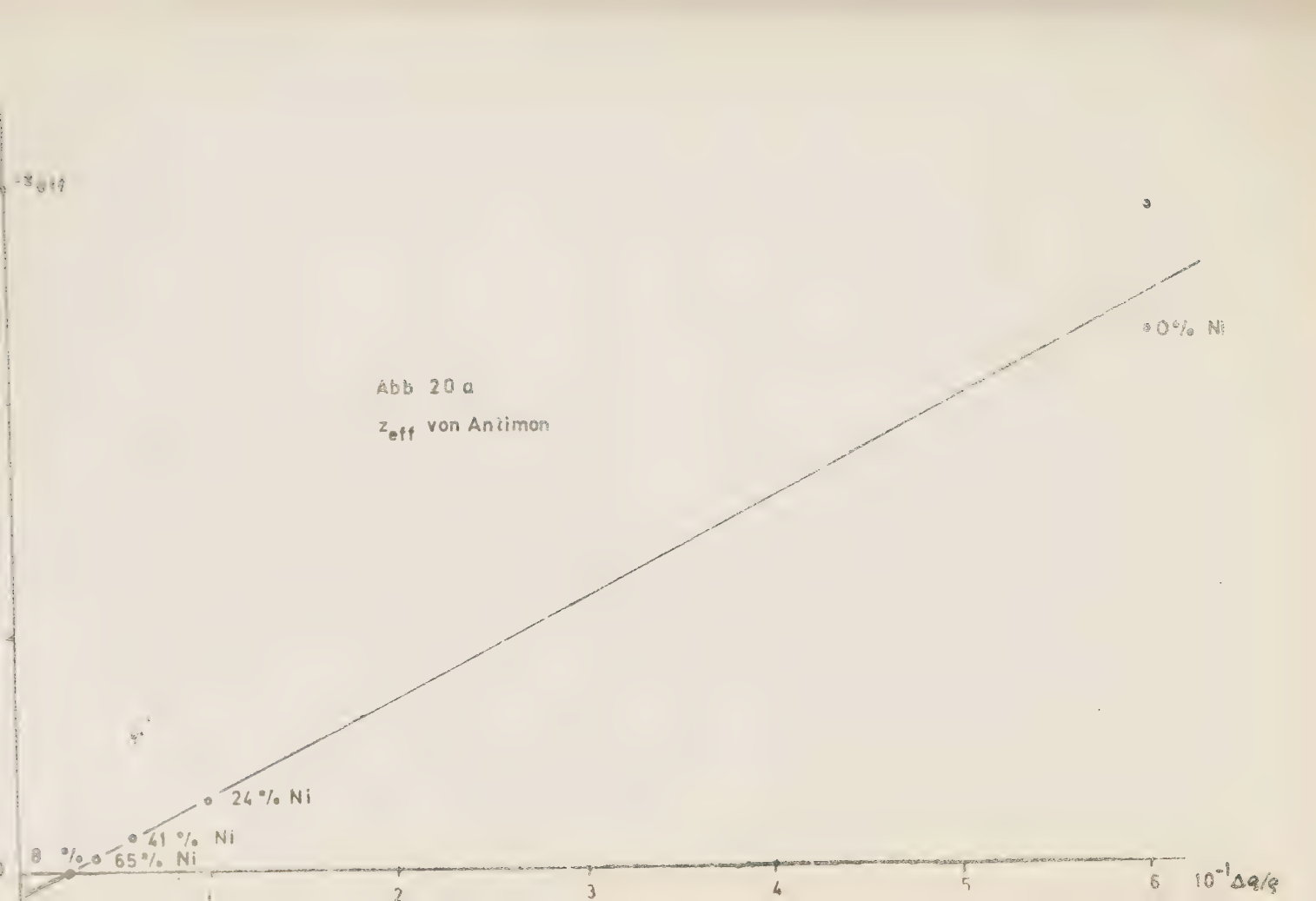


Abb 20 a

z_{eff} von Antimon

Literaturverzeichnis

1) V.B. Fiks; Sov. Phys. Sol. State 1 (1959) 14

2) V.B. Fiks; Sov. Phys. Sol. State 5 (1964) 1611

3) V.B. Fiks; Sov. Phys. Sol. State 6 (1964) 1251

4) V.B. Fiks; Sov, Phys. Sol. State 6 (1965) 1828

5) H.B. Huntington, A.R. Grone; J. Phys. Chem. Solids 20 (1961) 76

6) H.B. Huntington, S.C. Ho; J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 202

7) H.B. Huntington; in: Diffusion in Solids, A.S. Nowick and J.J. Burton (Ed.), 303 - 352, Academic Press, New York 1975

8) C. Bosvieux, J. Friedel; J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 123

9) R.S. Sorbello; J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 937

10) A.K. Das, R. Peierls; J. Phys. C: Solid State Phys. 6 (1973) 2811

11) L. Turban; Thèse, Université de Nancy 1975

12) I.N. Frantsevich, D.F. Kalinovich, J.I. Kovenskii et M.D. Smolin (1971) Proc. "Atomic Transport in Solids and Liquids". A. Loding et T. lagerwall. Ed. Tübingen.

13) H. Hering et H. Wever (1967). Z. Phys. Chem. 53, 1

14) I.I. Kovenskii. (1963), Sov. Phys. Sol. State 5, 1076

15) R.A. Oriani et D.D. Gonzalez (1967), Trans.Met.Soc. Aime 239, 1041

16) H. Wever (1958), NPL. Symposium "The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds

17) R. Fürth; ZS. f. Phys. 40 (1926) 351 und 45(1927) 83

18) Th. Hehenkamp; in: Vacancies and Interstitials in Metals, 91 - 122, North-Holland, Amsterdam 1969

19) N. van Doan, G. Brebec; J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 475

20) J.R. Manning; Acta Met. 15 (1967) 817

21) J.R. Manning; Phys. Rev. B 4 (1971) 1111

22) J.R. Manning; Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals, van Norstrand, Princeton 1968

23) R. Kikuchi, H. Sato; Journal of Chemical Physics 53 (1970) 2202

24) J. Giesen; Dissertation, Göttingen 1975

25) S.R. de Groot; Thermodynamik irreversibler Prozesse, Bibliogr.Inst., Mannheim 1960

26) D. Grimme; Proc. Atomic Transport in Solids and Liquids. A. Lodding et Lagerwall Tübingen 1971

27) H. Wever; MPI Symposium " The Physical Chemestry of Metallic Solution and Intermetallic Compounds" 1958

28) W.B. Pearson; Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals, Pergamon Press 1967 Vol 2.

29) D.H. Seib und W.E. Spicer; Physical Review B Vol2/6 (1970) 1694

30) D.H. Seib und W.E. Spicer; Physical Review B Vol 2/6 (1970) 1676

31) S, Kirkpatrick, B. Velicky und H. Ehrenreich Physical Review B Vol 1/8 (1970) 3250

32) G.M. Stocks, R.W. Williams und J.S. Faulkner;
Physical Review B Vol 4/12 (1971) 4390
33) N.D. Lang und H. Ehrenreich; Physical Review 168 (1968)
34) P.W. Anderson; Physical Review 124 (1961) 41
35) Th. Hemenkamp; Habilitationsschrift, Münster 1966
36) P. Guilman, L. Turban und M. Gerl; J. Phys. Chem. Solids
1973 Vol. 34 951
37) N.F. Mott, H. Jones; The Theory of the Properties
of Metals and Alloys, Dover Publ.,
New York 1958

Diese Arbeit wurde im Institut für Metallphysik der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Hehenkamp, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Förderung durch viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. P. Haasen gilt mein Dank für die Bereitstellung von wissenschaftlichen und technischen Hilfsmitteln.

Den technischen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die Unterstützung, insbesondere der feinmechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Schubert und der Elektrowerkstatt unter Leitung von Herrn Bollensen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch Personal- und Sachmittel.

Lebenslauf

Am 25. Februar 1941 wurde ich als Sohn des techn. Bundesbahninspektors Alfons Remke und seiner Ehefrau Grete, geb. Weinand in Osnabrück geboren.

Von 1947 bis 1951 besuchte ich die katholische Volksschule in Osnabrück und danach am selben Ort das Gymnasium Carolinum, an dem ich Ostern 1961 im mathematischen Zweig die Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1961 bis zum Wintersemester 1969/70 studierte ich an der Westfälischen-Wilhelms-Universität in Münster Physik. Hier bestand ich im November 1964 die Vordiplom-Prüfung und im Dezember 1967 die Hauptdiplom-Prüfung. Das Thema meiner Diplomarbeit lautete: "Bau einer Stauchapparatur für dynamische Messungen bei kleinen Verformungsgraden".

Vom Januar 1968 bis zum August 1973 arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Th. Hehenkamp zunächst im Institut für Metallforschung der Universität Münster und beschäftigte mich mit dem Elektrotransport.
Im Wintersemester 1969/70 wechselte ich mit meinem Doktorvater an die Georg-August-Universität Göttingen über und wurde Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle im Institut für Metallphysik.

Seit dem 1. Oktober 1973 bin ich an der Fachhochschule in Osnabrück tätig.